

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-174877

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl. G03C 1/498  
G03C 1/74

(21)Application number : 2000-372177

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 06.12.2000

(72)Inventor : TAKAMUKAI YASUHIKO

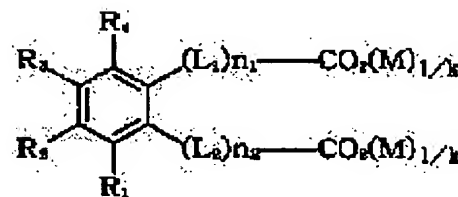
(54) HEAT DEVELOPABLE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable material which improves the color tone of an image in storage at high temperature and suppresses the lowering of image density in storage after image formation.

SOLUTION: The heat developable material contains an organic silver salt, a reducing agent for silver ions, a binder and a compound of formula (I) on at least one side of the base and the chloride ion content of all layers on the side is 0.010-0.500 mmol/m<sup>2</sup>.

式 (I)



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-174877

(P2002-174877A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 2	G 0 3 C 1/498	2 H 1 2 3
1/74	3 5 1	1/74	3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2000-372177(P2000-372177)

(22) 出願日 平成12年12月6日 (2000.12.6)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 高向 保彦

東京都日野市さくら町1コニカ株式会社内

(74) 代理人 100094710

弁理士 岩間 芳雄

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB23 AB28 BB00 BB11

BB25 BB27 BC01 CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像材料及びその製造方法

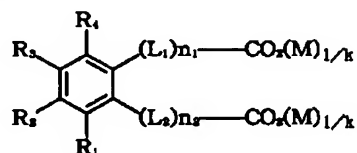
(57) 【要約】

【課題】 高温保存時での画像色調を向上させると同時に、画像形成後の保存での画像濃度の低下を抑えた熱現像材料を提供すること。

【解決手段】 支持体の少なくとも一方の面側に、有機銀塩、銀イオンのための還元剤、バインダー及び下記式

(I) で表される化合物を含有し、これらを含有する側の全層の塩化物イオンの含有量を  $0.010 \text{ mmol/m}^2 \sim 0.500 \text{ mmol/m}^2$  とした熱現像材料。

式 (I)

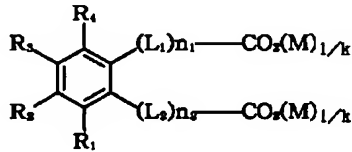


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の少なくとも一方の面側に、有機銀塩、銀イオンのための還元剤、バインダー及び下記式(1)で表される化合物を含有し、これらを含有する側の全層の塩化物イオンの含有量を $0.010\text{mmol}/\text{m}^2 \sim 0.500\text{mmol}/\text{m}^2$ としたことを特徴とする熱現像材料。

## 【化1】

式(1)



〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれ独立に水素原子または1価の置換基を表す。 $L_1$ 及び $L_2$ はそれぞれ連結基を表し、 $n_1$ 及び $n_2$ はそれぞれ0または1を表す。 $M$ は水素原子または対イオンを表す。 $k$ は $M$ の価数を表す。ただし、 $M$ が水素原子で、 $n_1$ 、 $n_2$ がそれぞれ0のとき、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ の全てが水素原子であることはしない。〕

【請求項2】 塩化物イオンの含有量が $0.020\text{mmol}/\text{m}^2 \sim 0.300\text{mmol}/\text{m}^2$ であることを特徴とする請求項1に記載の熱現像材料。

【請求項3】 塗布乾燥後の熱現像材料中に塗布溶媒を $5\text{mg}/\text{m}^2 \sim 1000\text{mg}/\text{m}^2$ 含有することを特徴とする請求項1または2に記載の熱現像材料。

【請求項4】 有機銀塩を含有する層と同一の面側に、感光性ハロゲン化銀を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱現像材料。

【請求項5】 支持体に対して同一面側に、有機銀塩を含有する層を含む2層以上の構成層を同時重層塗布により形成することを特徴とする熱現像材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱現像材料に関し、特に、高温保存時の画像色調の経時変化が小さく、かつ、画像形成後の保存での画像濃度の低下が小さい熱現像材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】熱現像材料は既に古くから提案されており、例えば、米国特許第3,152,904号明細書、同第3,457,075号明細書及びB. シェリー (Shelly) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (She

pp) 編集、第2頁、1996年)に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒(例、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩(例、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤をバインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温(例えば、 $80^\circ\text{C}$ 以上)に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。ところで、熱現像材料は製品の保存性が悪い。保存性を改良する目的で、フタル酸誘導体を用いると高温保存時でのカブリが抑えられるが、画像色調が劣化することが知られている。一方、近年、医療や印刷製版の分野では、熱で現像するだけでよく、処理により廃液がでない上記熱現像材料が環境保全、省スペースの観点から好まれ、急速に普及してきている。特に医療分野では、画像形成後も長期間保存できることが要求されるが、保存により画像濃度の低下を起し、保存画像として望ましくないことがわかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高温保存時での画像色調を向上させると同時に、画像形成後の保存での画像濃度の低下を抑えた熱現像材料、なかでも熱現像感光材料を提供することにある。

## 【0004】

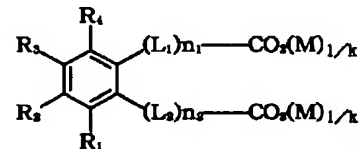
【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、

(1) 支持体の少なくとも一方の面側に、有機銀塩、銀イオンのための還元剤、バインダー及び下記式(1)で表される化合物を含有し、これらを含有する側の全層の塩化物イオンの含有量を $0.010\text{mmol}/\text{m}^2 \sim 0.500\text{mmol}/\text{m}^2$ としたことを特徴とする熱現像材料。

## 【0005】

## 【化2】

式(1)



〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれ独立に水素原子または1価の置換基を表す。 $L_1$ 及び $L_2$ はそれぞれ連結基を表し、 $n_1$ 及び $n_2$ はそれぞれ0または1を表す。 $M$ は水素原子または対イオンを表す。 $k$ は $M$ の価数を表す。ただし、 $M$ が水素原子で、 $n_1$ 、 $n_2$ がそれぞれ0のとき、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ の全てが水素原子であることはしない。〕

(2) 塩化物イオンの含有量が $0.020\text{mmol}/\text{m}^2$

$2 \sim 0.300 \text{ mmol/m}^2$ であることを特徴とする上記(1)に記載の熱現像材料。

(3) 塗布乾燥後の熱現像材料中に塗布溶媒を  $5 \text{ mg/m}^2 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$  含有することを特徴とする上記(1)または(2)に記載の熱現像材料。

(4) 有機銀塩を含有する層と同一の面側に、感光性ハロゲン化銀を含有することを特徴とする上記(1)～

(3)のいずれかに記載の熱現像材料。

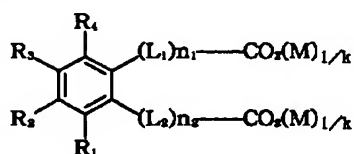
(5) 支持体に対して同一面側に、有機銀塩を含有する層を含む2層以上の構成層を同時重層塗布により形成することを特徴とする熱現像材料の製造方法。によって達成される。

【0006】以下に本発明を詳細に説明する。まず、式(1)で表される化合物について詳細に説明する。

【0007】

【化3】

式(1)



[式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はそれぞれ独立に水素原子または1価の置換基を表す。L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>はそれぞれ連結基を表し、n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>はそれぞれ0または1を表す。Mは水素原子または対イオンを表す。kはMの価数を表す。ただし、Mが水素原子で、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>がそれぞれ0のとき、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>の全てが水素原子であることはない。]

式(1)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>で表される1価の置換基としては、例えば、アルキル基(好ましくは炭素原子数1～20、さらに好ましくは炭素原子数1～12、特に好ましくは炭素原子数1～8のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素原子数2～20、さらに好ましくは炭素原子数2～12、特に好ましくは炭素原子数2～8のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素原子数2～20、さらに好ましくは2～12、特に好ましくは2～8のアルキニル基であり、例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素原子数6～30、さらに好ましくは炭素原子数6～20、特に好ましくは炭素原子数6～12のアリール基であり、例えば、フェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。)、アミノ基(好ま

しくは炭素原子数0～20、さらに好ましくは炭素原子数0～10、特に好ましくは炭素原子数0～6のアミノ基であり、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基などが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素原子数1～20、さらに好ましくは炭素原子数1～12、特に好ましくは炭素原子数1～8のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ベンジルオキシ基などが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素原子数6～20、さらに好ましくは炭素原子数6～16、特に好ましくは炭素原子数6～12のアリールオキシ基であり、例えば、フェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素原子数1～20、さらに好ましくは炭素原子数1～16、特に好ましくは炭素原子数1～12のアシル基であり、例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数2～20、さらに好ましくは炭素原子数2～16、特に好ましくは炭素原子数2～12のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、テトラデシルオキシカルボニル基などが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数7～20、さらに好ましくは炭素原子数7～16、特に好ましくは炭素原子数7～10のアリールオキシカルボニル基であり、例えば、フェニルオキシカルボニル基などが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素原子数2～20、さらに好ましくは炭素原子数2～16、特に好ましくは炭素原子数2～10のアシルオキシ基であり、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素原子数2～20、さらに好ましくは炭素原子数2～16、特に好ましくは炭素原子数2～10のアシルアミノ基であり、例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素原子数2～20、さらに好ましくは炭素原子数2～16、特に好ましくは炭素原子数2～12のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素原子数7～20、さらに好ましくは炭素原子数7～16、特に好ましくは炭素原子数7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基であり、例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素原子数1～20、さらに好ましくは炭素原子数1～16、特に好ましくは炭素原子数1～12のスルホニルアミノ基であり、例えば、メタンスルホニルアミノ基、オクタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましく

は炭素原子数0~20、さらに好ましくは炭素原子数0~16、特に好ましくは炭素原子数0~12のスルファモイル基であり、例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素原子数1~20、さらに好ましくは炭素原子数1~16、特に好ましくは炭素原子数1~12のカルバモイル基であり、例えば、カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素原子数1~20、さらに好ましくは炭素原子数1~16、特に好ましくは炭素原子数1~12のアルキルチオ基であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素原子数6~20、さらに好ましくは炭素原子数6~16、特に好ましくは炭素原子数6~12のアリールチオ基であり、例えば、フェニルチオ基などが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素原子数1~20、さらに好ましくは炭素原子数1~16、特に好ましくは炭素原子数1~12のスルホニル基であり、例えば、メシル基、トシル基などが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素原子数1~20、さらに好ましくは炭素原子数1~16、特に好ましくは炭素原子数1~12のスルフィニル基であり、例えば、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素原子数1~20、さらに好ましくは炭素原子数1~16、特に好ましくは炭素原子数1~12のウレイド基であり、例えば、ウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素原子数1~20、さらに好ましくは炭素原子数1~16、特に好ましくは炭素原子数1~12のリン酸アミド基であり、例えば、ジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる。)、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホ基、スルフィノ基(スルフィン酸基)、メルカプト基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基などが挙げられる。))などが挙げられる。また、アルカリ金属などとの塩形成が可能な置換基は塩を形成していてもよい。これらの置換基はさらに置換されていてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、それぞれが同じでも異なってもよい。

【0008】 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ で表される置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルア

ミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホ基、スルフィノ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基が好ましく、さらに好ましい置換基はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基であり、特に好ましい置換基は、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子である。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ としては、水素原子及び上記において特に好ましい置換基として示したものが特に好ましい。

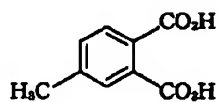
【0009】 $L_1$ 及び $L_2$ で表される連結基としては、1ないし6原子分の長さの2価の連結基が好ましい。好ましい例としては、炭素原子数1~6のアルキレン基(例えば、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ )、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-$ 及びそれらを組合せた2価の連結基を挙げることができる。より好ましくは炭素原子数1~3のアルキレン基である。これらはさらに置換基を有していてもよい。 $n_1$ 及び $n_2$ はそれぞれ0または1を表すが、 $n_1$ 及び $n_2$ はともに0であることが好ましい。また、 $n_1$ 、 $n_2$ がともに1であるとき、 $L_1$ と $L_2$ とは同一でも異なるものであってもよい。

【0010】 $M$ は水素原子または対イオンを表すが、対イオンの例としては、無機あるいは有機のアンモニウムイオン(例えば、アンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン)、アルカリ金属イオン(例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)、アルカリ土類金属イオン(例えば、カルシウムイオン、バリウムイオン、マグネシウムイオン)、その他の金属イオン(例えば、アルミニウムイオン、亜鉛イオン)が挙げられる。また、対イオンは、イオン性ポリマー、逆電荷を有する他の有機化合物、あるいは金属錯イオン(例えば、ヒドロキソペンタアクアアルミニウム(III)イオン、トリス(2, 2'-ビピリジン)鉄(II)イオン)であることも可能である。また、分子内の他の置換基が有するイオンであってもよい。この場合、分子内塩を形成することになる。好ましい対イオンは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンであるが、さらに好ましい対イオンは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンである。本発明において、 $M$ は対イオンであることが好ましい。式(1)で表される化合物内に存在するそれぞれの $M$ は、通常、同一とされるが、場合によっては異なってもよい。 $k$ は $M$ の価数を表し、 $M$ が水素原子のとき $k$ は1である。

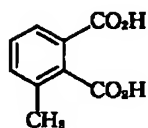
【0011】以下に式(1)で表される化合物の具体例

を挙げるが、本発明で用いられる式(1)で表される化合物はこれらに限定されるものではない。

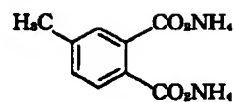
7  
I-1



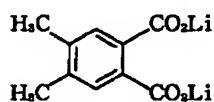
I-2



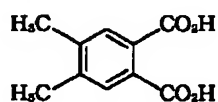
I-3



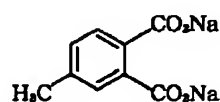
I-4



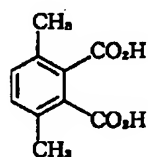
I-5



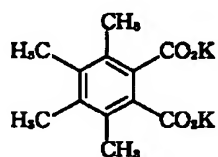
I-6



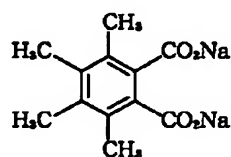
I-7



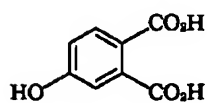
I-8



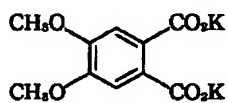
I-9



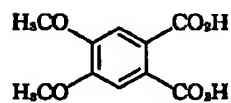
I-10



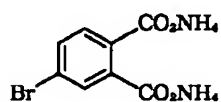
I-11



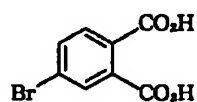
I-12



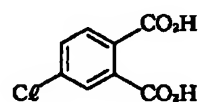
I-13



I-14

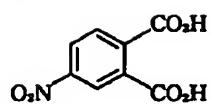


I-15

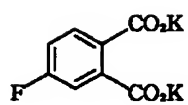


【0013】

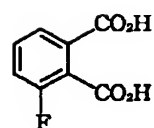
【化5】

9  
I - 16

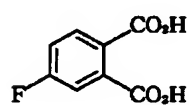
I - 17



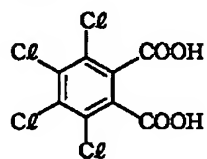
I - 18



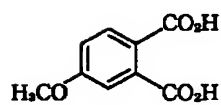
I - 19



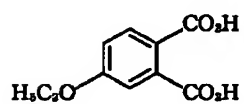
I - 20



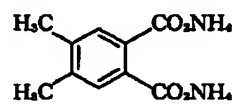
I - 21



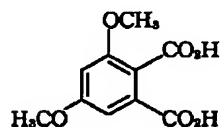
I - 22



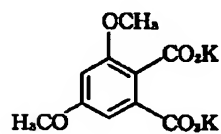
I - 23



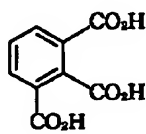
I - 24



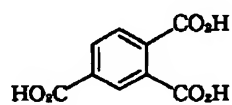
I - 25



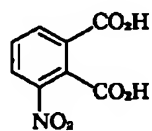
I - 26



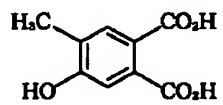
I - 27



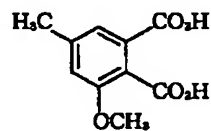
I - 28



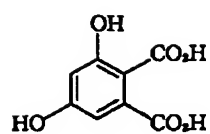
I - 29



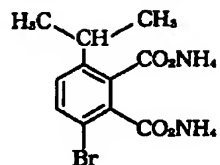
I - 30



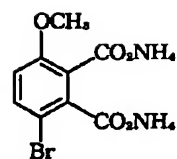
I - 31



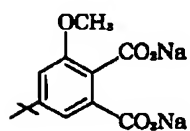
I - 32



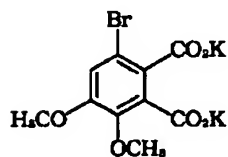
I - 33



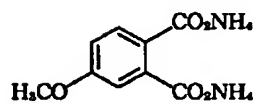
I - 34



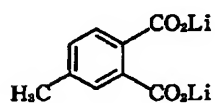
I - 35



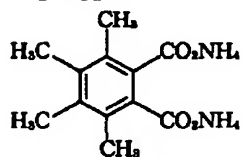
I - 36



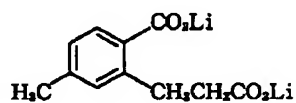
I - 37



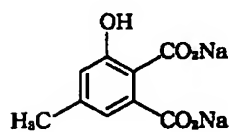
I - 38



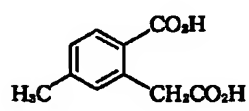
I - 39



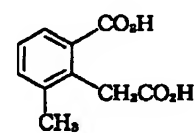
I - 40



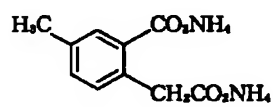
I - 41



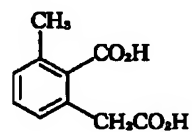
I - 42



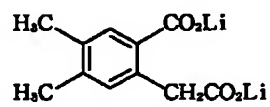
I - 43



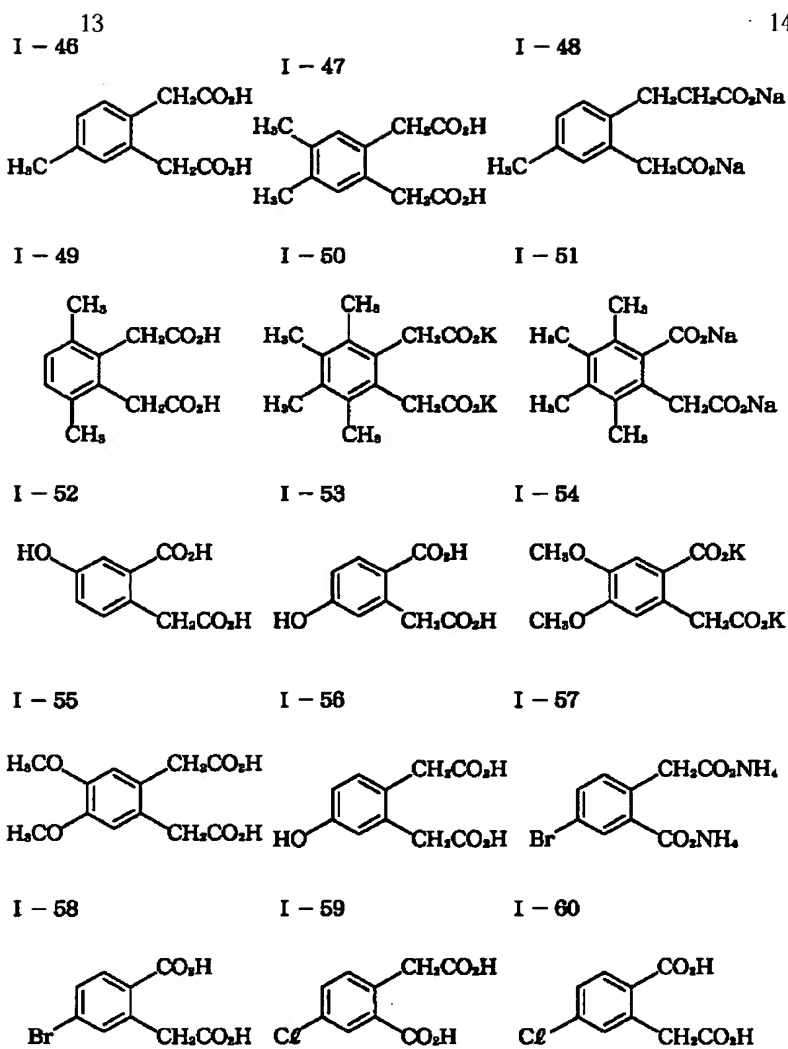
I - 44



I - 45

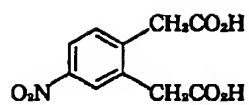




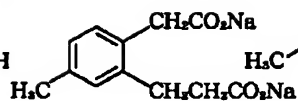


【0016】

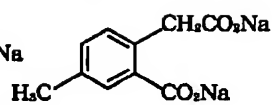
【化8】

I - 61<sup>15</sup>

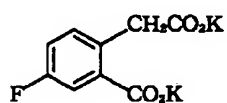
I - 62



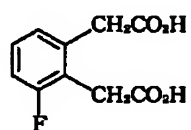
I - 63



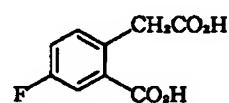
I - 64



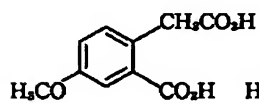
I - 65



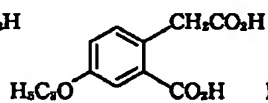
I - 66



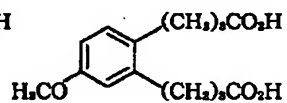
I - 67



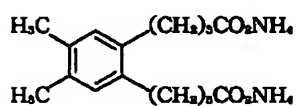
I - 68



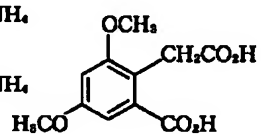
I - 69



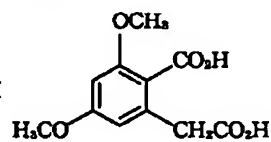
I - 70



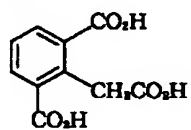
I - 71



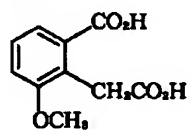
I - 72



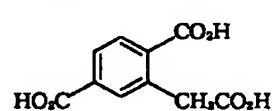
I - 73



I - 74

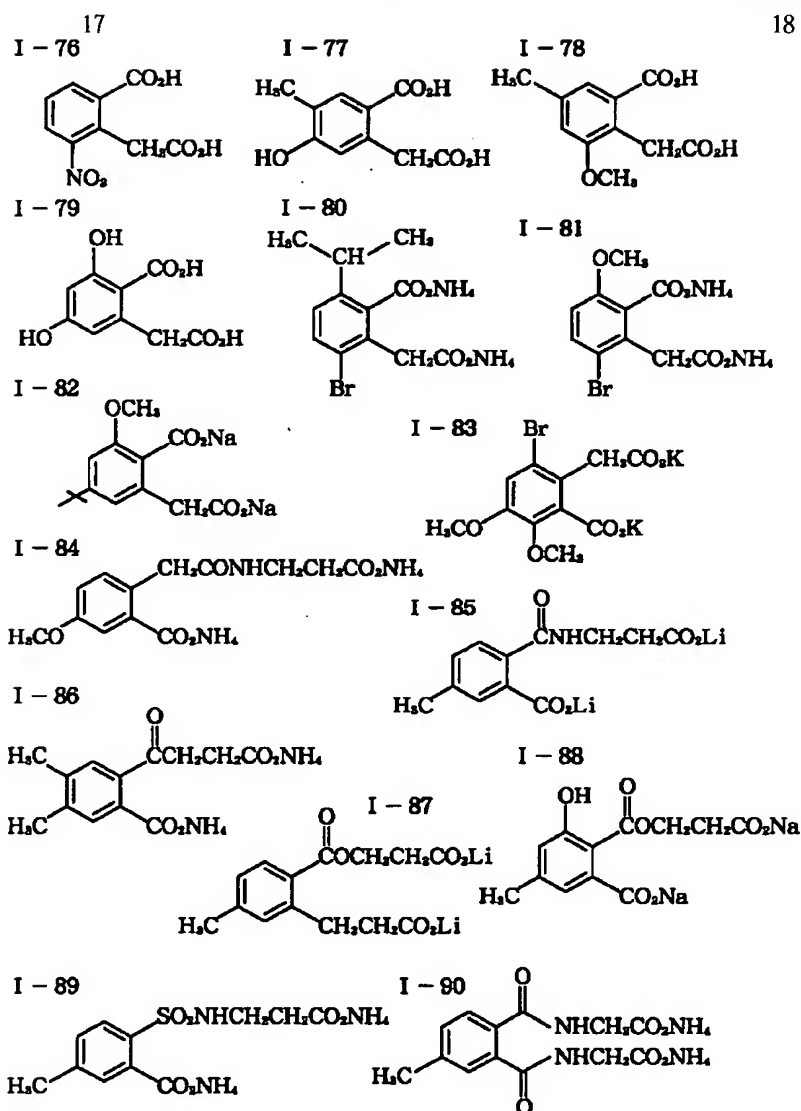


I - 75



【0017】

【化9】



【0018】本発明の式(1)で表される化合物は、例えば、Tetrahedron、31巻(20)、2607-19ページ(1975年)、Angewante Chem. 86巻(9)、349ページ(1974年)及びこれらに引用された文献等に記載の方法に準じて合成できる。また、市販の化合物を用いることもできる。式(1)で表される化合物は一種のみを用いても二種以上を併用してもよい。式(1)で表される化合物は、有機酸銀塩を含有する層側のいずれの層に添加してもよく、有機酸銀塩含有層(画像記録層)、感光性層、中間層、保護層などに添加することができるが、中間層、保護層に添加することが好ましい。式(1)で表される化合物は、Ag 1モル当たり $10^{-3}$ モル $\sim 10$ モル用いることが好ましく、さらに $10^{-2}$ モル $\sim 1$ モルが好ましい。また、式(1)で表される化合物は一種のみを用いても二種以上を併用してもよい。本発明の式(1)で表される化合物は、いかなる方法で添加してもよく、溶液、粉末、固体微粒子分散物などの形態で構成層に添

加することができる。固体微粒子分散物は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)を用いて得ることができる。分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0019】本発明の熱現像材料において、有機銀塩、銀イオンのための還元剤、バインダー及び式(1)で表される化合物を含有する側の全層の塩化物イオンの含有量は $0.010\text{ mmol/m}^2 \sim 0.500\text{ mmol/m}^2$ 、好ましくは $0.020\text{ mmol/m}^2 \sim 0.300\text{ mmol/m}^2$ である。上記範囲の塩化物イオンを含有させるには、塩酸、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、テトラアルキルアンモニウムクロライド(例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド)などの有機塩化物塩、塩化アルカリ金属イオン(例えば、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ )などを添加すればよい。また、塩化物イオンを形成するようにした写真性有用物質を添加しても

よい。これら塩化物イオンを含有させる化合物は、支持体に形成された有機銀含有層と同一面側の層を形成する塗布液中に添加される。これらを液体で添加するときは0.1～40重量%溶液であることが好ましい。また、固体で添加する場合は粉末、固体微粒子分散物などとしてもよい。塩化物イオンを含有させる層は、有機銀含有層、感光性層、中間層、保護層などが挙げられ、いずれの層に添加してもよく、また、2層以上にわたって含有させてもよいが、後述のポリビニルアセタール樹脂などの感光性層に用いるバインダーに含有させて、感光性層に添加するのが最も好ましい。

【0020】本発明において用いられる有機銀塩は、還元可能な銀源であり、有機銀塩としては、有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に、長鎖（炭素原子数10～30、好ましくは15～25）の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環化合物の銀塩が好ましい。また、本発明において用いられる有機銀塩には錯体も含まれ、配位子が、銀イオンに対する総安定度常数として4.0～10.0の値を持つようなりサーチ・ディスクロージャ（Research Disclosure）（以下、RDと略す。）17029及び29963に記載された有機または無機の錯体が好ましい。本発明において用いられる有機銀塩の好適な例としては、有機酸の銀塩、例えば、没食子酸、蔞酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩、例えば、1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシプロピル）-3, 3-ジメチルチオ尿素等の銀塩；アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等）とヒドロキシ置換芳香族カルボン酸類（サリチル酸、安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸）とのポリマー反応生成物の銀塩または錯体；チオン類の銀塩または錯体、例えば、3-（2-カルボキシエチル）-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン等の銀塩または錯体；イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1, 2, 4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩及びメルカプチド類の銀塩が挙げられる。これらの中、さらに好ましい銀塩としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀が挙げられる。本発明では、有機銀塩を2種以上混合して用いることにより、現像性を上げ、高濃度、高コントラストの銀画像を形成することができるので好ましい。これら混合有機銀塩は、例えば、2種以上の有機酸混合物に銀イオン溶液を混合して調製することが好ましい。

【0021】本発明の好ましい熱現像材料は、当該材料の支持体面と垂直な断面を電子顕微鏡観察したとき、

0.025  $\mu\text{m}^2$ 未満の投影面積を示す有機銀塩粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の70%以上であり、かつ、0.2  $\mu\text{m}^2$ 以上の投影面積を示す粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の10%以下である有機銀塩、感光性ハロゲン化銀を含有する感光性乳剤を塗布してなるものである。このような場合、感光性乳剤において、有機銀塩粒子の凝集が少なく、かつ、均一に分布した状態を得ることができる。このような特徴を有する感光性乳剤を作製する条件は特に限定されるものではないが、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態及び／または有機酸アルカリ金属塩ソーブに硝酸銀を添加する際の混合状態などを良好に保つこと、有機酸アルカリ金属塩ソーブと反応する硝酸銀の割合を最適にすること、メディア分散機または高圧ホモジナイザ等で分散粉砕すること、その際、バインダー濃度は有機銀質量の0.1～10%とすること、乾燥～本分散終了までの温度が45℃を上回らないこと、さらに、調液時にはディゾルバを使用し周速2.0m/秒以上で攪拌すること等が好ましい条件として挙げられる。

【0022】次に、本発明に用いることのできる感光性ハロゲン化銀粒子について説明する。なお、本発明における感光性ハロゲン化銀粒子とは、ハロゲン化銀結晶の固有の性質として本質的に、または、人為的に物理化学的な方法により、可視光ないし赤外光を吸収し、かつ、可視光ないし赤外光を吸収した時に、ハロゲン化銀結晶内及び／または結晶表面において物理化学的な変化が起こり得るように処理、製造されたハロゲン化銀結晶粒子をいう。本発明に用いられるハロゲン化銀粒子自体は、P. Glafkides 著；Chimie et Physique Photographique（Paul Montel 社刊、1967年）、G. F. Duffin 著；Photographic Emulsion Chemistry（The Focal Press 刊、1966年）、V. L. Zelikman et al 著；Making and Coating Photographic Emulsion（The Focal Press 刊、1964年）等に記載された方法を用いてハロゲン化銀粒子乳剤として調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等の何れでも調製することができる。また、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させるには、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等の何れを用いてもよいが、中でも、形成条件をコントロールしつつハロゲン化銀粒子を調製する所謂コントロールドダブルジェット法が好ましい。ハロゲン組成は特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀の何れであってもよい。画像形成後の白濁を低く抑え、良好な画質を得るためには、ハロゲン化銀の平均粒子サイズは小さい方が好ましく、平均粒子サイズが0.2  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは0.01～0.17  $\mu\text{m}$ 、特に0.02～

0.14  $\mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは8面体の、いわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には、主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0023】ハロゲン化銀粒子は単分散な粒子サイズ分布を有するハロゲン化銀粒子であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる粒子サイズの変動係数が30%以下のことをいう。好ましくは、粒子

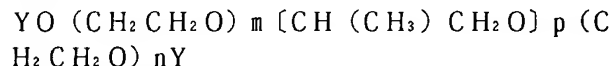
サイズの変動係数は20%以下であり、さらに好ましくは15%以下である。

粒子サイズの変動係数(%) = (粒径の標準偏差/粒径の平均値) × 100

ハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、8面体、14面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子などを挙げることができるが、これらの中、特に、立方体、8面体、14面体、平板状ハロゲン化銀粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合、平均アスペクト比は、好ましくは1.5~100、より好ましくは2~50である。これら平板状ハロゲン化銀粒子は、米国特許第5,264,337号明細書、同第5,314,798号明細書、同第5,320,958号明細書等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。さらに、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。ハロゲン化銀粒子外表面の晶癖については特に制限はないが、ハロゲン化銀粒子表面への銀増感色素の吸着反応において、晶癖(面)選択性を有する分光増感色素を使用する場合には、その選択性に適応する晶癖を相対的に高い割合で有するハロゲン化銀粒子を使用することが好ましい。例えば、ミラー指数(100)の結晶面に選択的に吸着する増感色素を使用する場合には、ハロゲン化銀粒子外表面において(100)面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、さらには70%以上、特に80%以上であることが好ましい。なお、ミラー指数(100)面の比率は、増感色素の吸着における(111)面と(100)面との吸着依存性を利用した T. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)により求めることができる。

【0024】ハロゲン化銀粒子は、粒子形成時に平均分子量5万以下の低分子量ゼラチンを用いて調製することが好ましい。特に、ハロゲン化銀粒子の核形成時にこれらを用いることが好ましい。低分子量ゼラチンの平均分子量は、さらに2000~40000であることが好ましく、さらには5000~25000であることが好ましい。ゼラチンの平均分子量はゲル濾過クロマトグラフィーで測定することができる。低分子量ゼラチンは、通常用いられる平均分子量10万程度のゼラチン水溶液にゼラチン分解酵素を加えて酵素分解したり、酸またはア

ルカリを加えて加熱し加水分解したり、大気圧下または加圧下で加熱し熱分解したり、超音波照射して分解したり、それらの方法を併用したりすることにより得ることができる。核形成時の分散媒の濃度は5質量%以下が好ましく、0.05~3.0質量%の低濃度で行うのが有効である。本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、該粒子形成時に下記式で示される化合物を用いることが好ましい。



式中、Yは水素原子、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}-\text{B}-\text{COO}$  Mを表し、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基、炭素原子数5以下のアルキル基で置換されたアンモニウム基を表し、Bは有機2塩基性酸を形成する鎖状または環状の基を表す。m及びnは、各々0~50を、pは1~100を表す。上記式で表されるポリエチレンオキシド化合物は、通常のハロゲン化銀写真感光材料を製造するに際し、ゼラチン水溶液を製造する工程、ゼラチン溶液に水溶性ハロゲン化物及び水溶性銀塩を添加する工程、乳剤を支持体上に塗布する工程等、乳剤原料を攪拌したり、移動したりする場合の著しい発泡に対する消泡剤として好ましく用いられてきたものであり、例えば、特開昭44-9497号公報に記載されている。上記式で表されるポリエチレンオキシド化合物は核形成時の消泡剤としても機能する。この化合物は、銀に対して1質量%以下で用いるのが好ましく、より好ましくは0.01~0.1質量%で用いる。

【0025】ハロゲン化銀粒子は如何なる方法で画像形成層に添加されてもよく、このとき、ハロゲン化銀粒子は還元可能な銀源(有機銀塩)に近接するように配置するのが好ましい。ハロゲン化銀は、予め調製しておき、これを有機銀塩粒子を調製するための溶液に添加するのが、ハロゲン化銀調製工程と有機銀塩粒子調製工程を分離して扱えるので、製造コントロール上も好ましいが、英国特許第1,447,454号明細書に記載されるように、有機銀塩粒子を調製する際に、ハライドイオン等のハロゲン成分を有機銀塩形成成分と共存させ、これに銀イオンを注入することで有機銀塩粒子の生成とほぼ同時に生成させることもできる。また、有機銀塩にハロゲン含有化合物を作用させ、有機銀塩のコンバージョンによりハロゲン化銀粒子を調製することも可能である。即ち、予め調製された有機銀塩の溶液もしくは分散液または有機銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することもできる。

【0026】ハロゲン化銀形成成分としては、無機ハロゲン化合物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については、米国特許第4,009,039号明細書、同第3,457,075号明細書、同

第4, 003, 749号明細書、英国特許第1, 498, 956号明細書、特開昭53-27027号公報、同53-25420号公報等に詳説される金属ハロゲン化物、ハロゲン化アンモニウム等の無機ハロゲン化物；例えば、トリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイドの様なオニウムハライド類；例えば、ヨードホルム、プロモホルム、四塩化炭素、2-ブロム-2-メチルプロパン等のハロゲン化炭化水素類；N-ブロム琥珀酸イミド、N-ブロムフタルイミド、N-ブロムアセトアミド等のN-ハロゲン化合物；その他、例えば、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-ブロム酢酸、2-ブロムエタノール、ジクロロベンゾフェノン等が挙げられる。このように、ハロゲン化銀を有機酸銀とハロゲンイオンとの反応により有機酸銀塩中の銀の一部または全部をハロゲン化銀に変換することによって調製することもできる。また、別途調製したハロゲン化銀に有機銀塩の一部をコンバージョンすることで製造したハロゲン化銀粒子を併用してもよい。これらのハロゲン化銀粒子は、別途調製したハロゲン化銀粒子、有機銀塩のコンバージョンによるハロゲン化銀粒子共で、有機銀塩1モルに対し0.001~0.7モル、好ましくは0.03~0.5モル使用するのが好ましい。

【0027】ハロゲン化銀には、元素周期律表の6~11族に属する遷移金属のイオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。これらは1種類で用いても、2種以上を併用してもよい。金属イオンは、金属塩の形でそのままハロゲン化銀に導入してもよいが、金属錯体または錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入することもできる。金属イオンの好ましい含有率は、銀1モル当たり $1 \times 10^{-3}$ ~ $1 \times 10^{-2}$ モルの範囲であり、 $1 \times 10^{-3}$ ~ $1 \times 10^{-4}$ モルの範囲がより好ましい。本発明において用いる遷移金属錯体または錯体イオンは下記式で表されるものが好ましい。



式中、Mは元素周期表の6~11族の元素から選ばれる遷移金属、Lは配位子を表し、それぞれのLは同一であってもよく、また、異なってもよい。mは0、1、2、3または4を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲンイオン（例えば、弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン）、シアナイド、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくは、アコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つまたは二つを占めることが好ましい。

【0028】以下に遷移金属配位錯イオンの具体例を示す。

- 1:  $[RhCl_6]^{3-}$
- 2:  $[RuCl_6]^{3-}$
- 3:  $[ReCl_6]^{3-}$
- 4:  $[RuBr_6]^{3-}$
- 5:  $[OsCl_6]^{3-}$
- 6:  $[CrCl_6]^{4-}$
- 7:  $[IrCl_6]^{4-}$
- 8:  $[IrCl_6]^{3-}$
- 9:  $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$
- 10:  $[RuBr_4(H_2O)_2]^{2-}$
- 11:  $[Ru(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$
- 12:  $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$
- 13:  $[Re(NO)Cl_5]^{2-}$
- 14:  $[Re(NO)(CN)_5]^{2-}$
- 15:  $[Re(NO)Cl(CN)_4]^{2-}$
- 16:  $[Rh(NO)_2Cl_4]^{-}$
- 17:  $[Rh(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$
- 18:  $[Ru(NO)(CN)_5]^{2-}$
- 19:  $[Fe(CN)_6]^{3-}$
- 20:  $[Rh(NS)Cl_5]^{2-}$
- 21:  $[Os(NO)Cl_5]^{2-}$
- 22:  $[Cr(NO)Cl_5]^{2-}$
- 23:  $[Re(NO)Cl_5]^{-}$
- 24:  $[Os(NS)Cl_4(TECN)]^{2-}$
- 25:  $[Ru(NS)Cl_5]^{2-}$
- 26:  $[Re(NS)Cl_4(SeCN)]^{2-}$
- 27:  $[Os(NS)Cl(SCN)_4]^{2-}$
- 28:  $[Ir(NO)Cl_5]^{2-}$

また、コバルト、鉄の化合物については6シアノ金属錯体を好ましく用いることができ、代表例を以下に挙げる。

- 29:  $[Fe(CN)_6]^{4-}$
- 30:  $[Fe(CN)_6]^{3-}$
- 31:  $[Co(CN)_6]^{3-}$

【0029】金属イオンまたは錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込むことが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に、核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、さらには核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加することである。添加に際しては、数回に亘って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号公報、特開平2-306236号公報、同3-167545号公報、同4-76534号公報、同6-110146号公報、同5-273683号公報等に記載されるように粒子内に分布を持たせて含有

させることもできる。これらの金属化合物は、水あるいは適当な有機溶媒（アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）に溶解して添加することができるが、例えば、金属化合物の水溶液もしくは金属化合物と塩化ナトリウム、塩化カリウムとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合される時、第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、あるいはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオンまたは錯体イオンをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の水溶液もしくは金属化合物と塩化ナトリウム、塩化カリウムとを一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加するときには、粒子形成直後または物理熱成時途中もしくは終了時または化学熱成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0030】感光性ハロゲン化銀粒子は、ヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等の公知の脱塩法により脱塩することができるが、熱現像材料においては脱塩しないで用いることもできる。本発明のハロゲン化銀粒子には化学増感を施すことが好ましい。例えば、特願2000-57004号明細書及び同2000-61942号明細書に開示される方法等により、硫黄などのカルコゲンを放出する化合物や、金イオンなどの貴金属イオンを放出する貴金属化合物の利用により、化学増感中心（化学増感核）を形成付与できる。本発明においては、以下に示すカルコゲン原子を含有する有機増感剤により化学増感されるのが好ましい。これらカルコゲン原子を含有する有機増感剤は、ハロゲン化銀へ吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位を有する化合物であることが好ましい。これら有機増感剤としては、特開昭60-150046号公報、特開平4-109240号公報、同11-218874号公報等に開示される種々の構造を有する有機増感剤を用いることができるが、それらの内、カルコゲン原子が炭素原子または燐原子と二重結合で結ばれている構造を有する化合物の少なくとも1種が好ましい。有機増感剤としてのカルコゲン化合物の使用量は、使用するカルコゲン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学増感を施す際の反応環境などにより変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-3}$ ～ $10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは $10^{-7}$ ～ $10^{-3}$ モルである。本発明における化学増感環境としては特に制限はないが、感光性ハロゲン化銀粒子上のカルコゲン化銀または銀核を消滅、または、それらの大きさを減少させ得る化合物の存在下において、また、特に銀核を酸化し得る酸化剤の共存下においてカルコゲン原子を含有する有

機増感剤を用いて化学増感を施すことが好ましい。増感条件としては、 $pAg$ は6～11が好ましく、より好ましくは7～10であり、 $pH$ は4～10が好ましく、より好ましくは5～8であり、温度は30℃以下が好ましい。本発明の熱現像材料においては、感光性ハロゲン化銀が該粒子上の銀核を酸化し得る酸化剤の共存下において、カルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いて温度30℃以下において化学増感が施されており、有機銀塩と混合して分散され、脱水及び乾燥された感光性乳剤を用いることが好ましい。

【0031】また、これらの有機増感剤を用いた化学増感は、後述する分光増感に用いる分光増感色素またはハロゲン化銀粒子に対して吸着性を有するヘテロ原子含有化合物の存在下で行われることが好ましい。ハロゲン化銀に吸着性を有する化合物の存在下に化学増感を行うことで、化学増感中心核の分散化を防ぐことができ、高感度、低カブリを達成できる。ハロゲン化銀に吸着性を有するヘテロ原子含有化合物としては、特開平3-24537号公報に記載される含窒素複素環化合物が好ましい例として挙げられる。用いることができる含窒素複素環化合物の複素環としては、例えば、ピラゾール、ピリミジン、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、1, 2, 3-チアジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 2, 5-チアジアゾール、1, 2, 3, 4-テトラゾール、ピリダジン、1, 2, 3-トリアジン等の各環、これらの環が2～3個縮合した環、例えば、トリアゾロトリアゾール、ジアザインデン、トリアザインデン、ペンタアザインデン環、単環の複素環と芳香族環の縮合した複素環、例えば、フタラジン、ベンゾイミダゾール、インダゾール、ベンゾチアゾール環などを挙げることができる。これらの中で好ましいのはアザインデン環であり、置換基としてヒドロキシル基を有するアザインデン化合物、例えば、ヒドロキシトリアザインデン、テトラヒドロキシアザインデン、ヒドロキシペンタザインデン化合物などがさらに好ましい。複素環にはヒドロキシル基以外の置換基を有してもよく、例えば、アルキル基、置換アルキル基、アルキルチオ基、アミノ基、ヒドロキシアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、シアノ基などを有してもよい。これら含複素環化合物の添加量は、ハロゲン化銀粒子の大きさや組成その他の条件等に応じて広い範囲に亘って変化するが、大凡の量はハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ～1モルの範囲であり、好ましくは $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルの範囲である。

【0032】ハロゲン化銀粒子には、前述のように、金イオンなどの貴金属イオンを放出する化合物を利用して貴金属増感を施すことができる。例えば、金増感剤としては、塩化金酸塩や有機金化合物が利用できる。また、

上記の増感法の他、還元増感法等も用いることができ、還元増感法に用いる具体的な化合物としては、アスコルビン酸、2酸化チオ尿素、塩化第1錫、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物などを挙げることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。化学増感を施されるハロゲン化銀は、有機銀塩の存在下で形成されたものでも、有機銀塩の存在しない条件下で形成されたものでも、また、両者が混合されたものでもよい。

【0033】感光性ハロゲン化銀粒子には、分光増感色素を吸着させ分光増感を施すことが好ましい。分光増感色素として、シアニン、メロシアニン、コンプレックスシアニン、コンプレックスメロシアニン、ホロポーラシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノール等の各色素を用いることができる。例えば、特開昭63-159841号公報、同60-140335号公報、同63-231437号公報、同63-259651号公報、同63-304242号公報、同63-15245号公報、米国特許第4,639,414号明細書、同第4,740,455号明細書、同第4,741,966号明細書、同第4,751,175号明細書、同第4,835,096号明細書等に記載された増感色素が使用できる。本発明の熱現像材料においては、赤外に分光感度を有する増感色素を用いることが好ましい。好ましく用いられる赤外分光増感色素としては、例えば、米国特許第4,536,473号明細書、同第4,515,888号明細書、同第4,959,294号明細書等に開示されている赤外分光増感色素が挙げられる。

【0034】赤外分光増感色素でハロゲン化銀を赤外分光増感するには、赤外分光増感色素をハロゲン化銀調製後のどの時点で添加してもよく、例えば、赤外分光増感色素を溶剤に溶解してあるいは微粒子状に分散した所謂固体分散状態で、ハロゲン化銀粒子あるいはハロゲン化銀粒子／有機銀塩粒子を含有する感光性乳剤に添加できる。また、赤外分光増感色素は、化学増感に先立ってハロゲン化銀粒子に添加し吸着させ、化学増感を行うことで、化学増感中心核の分散化を防ぐことができ、高感度、低カブリを達成できる。

【0035】分光増感色素は単独で用いてもよいが、それらの組合せて用いてもよい。本発明の熱現像材料に用いるハロゲン化銀粒子、有機銀塩粒子を含有する乳剤は、増感色素と共に、それ自身分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感効果を発現する物質を乳剤中に含ませ、これによりハロゲン化銀粒子が強色増感されていることが好ましい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質は、RD17643(1978年12月)23頁IVのJ項、特公平9-25500号

公報、同43-4933号公報、特開昭59-19032号公報、同59-192242号公報、特開平5-341432号公報等に記載されているが、本発明において用いる強色増感剤としては、下記一般式(D-1)で表される複素芳香族メルカプト化合物またはメルカプト誘導体化合物が好ましい。

一般式(D-1)  $Ar-SM$

式中、Mは、水素原子またはアルカリ金属原子を表し、Arは、1個以上の窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレンウム原子またはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環からの基を表す。一般式(6)において、好ましい芳香環または縮合芳香環は、ベンゾイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、ベンゾセレナゾール環、ベンゾテルラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、トリアジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、ピリジン環、プリン環、キノリン環、キナゾリン環である。しかし、他の芳香環または縮合芳香環であってもよい。

【0036】上記芳香環または縮合芳香環は、例えば、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、フッ素原子)、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、アルキル基(1個以上の炭素原子、好ましくは、1~4個の炭素原子を有するアルキル基)及びアルコキシ基(1個以上の炭素原子、好ましくは、1~4個の炭素原子を有するアルコキシ基)からなる群から選ばれる置換基を有し得る。

【0037】一般式(D-1)で表される複素芳香族メルカプト化合物またはメルカプト誘導体化合物は、さらに、一般式(D-2)で表される複素芳香族メルカプト化合物またはメルカプト誘導体化合物であることが好ましい。

一般式(D-2)  $Ar-S-S-Ar$

式中、Arは、一般式(6)で表された複素芳香族メルカプト化合物またはメルカプト誘導体化合物におけるArと同義である。本発明においては、上記の強色増感剤の他に、特願2000-70296号明細書に開示される一般式(1)で表される化合物を強色増感剤として使用することがさらに好ましい。

【0038】強色増感剤として上記の化合物は、有機銀塩及びハロゲン化銀粒子を含む乳剤層中に、銀1モル当たり0.001~1.0モルの範囲で用いるのが好ましい。特に好ましくは、銀1モル当たり0.01~0.5モルの範囲の量が好ましい。

【0039】本発明の熱現像材料に内蔵させる好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号明細書、同第3,773,512号明細書、同第3,593,863号明細書及びRD17029及び29963に記載されており、公知の還元剤の中から適宜選択して使用できるが、有機銀塩に脂肪族カルボン酸銀塩を使用する場

10

20

30

40

50

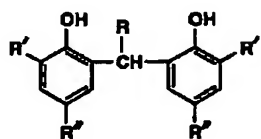


合には、2個以上のフェニール基がアルキレン基または硫黄原子によって連結されたポリフェノール類、特に、フェニール基のヒドロキシル置換位置に隣接した位置の少なくとも一つにアルキル基（メチル、エチル、プロピル、*t*-ブチル、シクロヘキシル等）またはアシル基（アセチル、プロピオニル等）が置換したフェノール基の2個以上がアルキレン基または硫黄によって連結されたビスフェノール類、例えば、下記一般式（A）で示される化合物が好ましい。

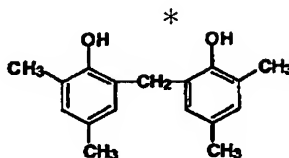
【0040】

【化10】

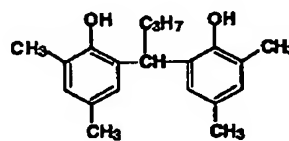
一般式(A)



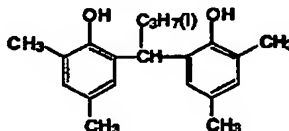
A-1



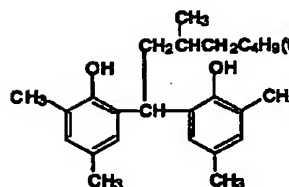
A-2



A-3



A-4



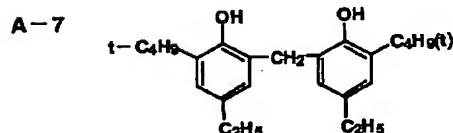
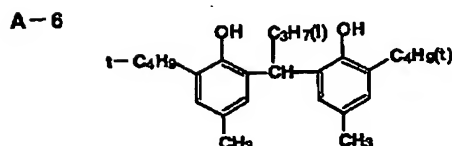
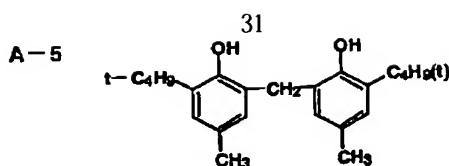
\* 式中、Rは、水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基（例えば、*i*-プロピル、ブチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル等）を表し、R' 及びR'' は各々、炭素原子数1～5のアルキル基（例えば、メチル、エチル、*t*-ブチル等）を表す。一般式（A）の具体例を以下に示す。

【0041】

【化11】

【0042】

【化12】



【0043】その他、米国特許第3,589,903号明細書、同第4,021,249号明細書、英国特許第1,486,148号明細書、特開昭51-51933号公報、同50-36110号公報、同50-116023号公報、同52-84727号公報、特公昭51-35727号公報等に記載されたポリフェノール化合物；例えば、2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジプロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル等の米国特許第3,672,904号明細書に記載されたビスナフトール類；さらに、例えば、4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、4-ベンゼンスルホンアミドナフトール等の米国特許第3,801,321号明細書に記載されたスルホンアミドフェノールまたはスルホンアミドナフトール類も挙げることができる。前記一般式(A)で表される化合物を初めとする還元剤の使用量は、好ましくは銀1モル当たり $1 \times 10^{-2}$ ～10モル、特に $1 \times 10^{-2}$ ～1.5モルである。本発明の熱現像材料に使用される還元剤の量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤によって変化するが、一般的には、有機銀塩1モル当たり0.05～10モル、好ましくは0.1～3モルが適当である。また、この量の範囲内において、上述した還元剤は2種以上併用されてもよい。本発明においては、前記還元剤を塗布直前に感光性ハロゲン化銀及び有機銀塩粒子及び溶媒からなる感光乳剤溶液に添加混合して塗布した方が、停滞

32

時間による写真性能変動が小さく好ましい場合がある。

【0044】本発明の熱現像材料に好適なバインダーは、透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー、合成樹脂、ポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、澱粉、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。これらは親水性であっても非親水性であってもよい。本発明の熱現像材料の感光層に用いるのに好ましいバインダーは、ポリビニルアセタール類である。ポリビニルアセタール類は、ポリビニルアルコールと各種アルデヒドとのアセタール化反応により合成されるが、ブチルアルデヒド及び/またはアセトアルデヒドでアセタール化されたものが特に好ましい。本発明に用いるポリビニルアセタール樹脂は、一般に、水溶液中、アルコール溶液中、水/アルコール混合溶液中、ジメチルスルホキシド(DMSO)溶液中等で、ポリビニルアルコールと各種アルデヒドとを酸触媒を用いて反応させることにより合成されるが、また、ポリ酢酸ビニル溶液に酸触媒とアルデヒドとを添加することによっても合成され得る。ここで用いるアルデヒドは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、プロピルアルデヒドなどアセタール化できるアルデヒドであればどのようなアルデヒドであってもよいが、特に、ブチルアルデヒドとアセトアルデヒドとをそれぞれ単独で用いるか、あるいは、ブチルアルデヒドとアセトアルデヒドとを併用するのが好ましい。酸触媒は、特に限定されず、有機酸、無機酸のどちらでも使用可能であり、例えば、酢酸、パラトルエンスルホン酸、硝酸、硫酸、塩酸等を用いることができる。また、上記合成反応を停止するために、通常アルカリ中和を行うが、その際使用されるアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等が挙げられる。

【0045】本発明に用いられるポリビニルアセタール樹脂中に残存する酸触媒の量、アルカリ性物質の量は、水または水/アルコールの混合溶液で洗浄する方法等により調整が可能である。特に、残存物が塩化物イオンの

場合は、熱現像材料中の含有量が本発明の範囲内に入るようにコントロールする必要がある、0~5000ppm、好ましくは0~2000ppmにコントロールする必要がある。ポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールとアルデヒドとのアセタール化反応においては、通常、アルデヒドの酸化防止のため、あるいは、得られる樹脂の酸化防止及び耐熱性向上のために、反応系或いは樹脂系に酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系、ビスフェノール系、リン酸系等の酸化防止剤を使用することができる、前記一般式(A)の化合物を用いることが好ましい。添加量は10~5000ppmであり、好ましくは100~1000ppmである。熱現像材料の上塗り層や下塗り層、特に保護層やバックコート層等の非感光層に対しては、より軟化温度の高いポリマーであるセルロースエステル類、特にトリアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等のポリマーが好ましい。なお、必要に応じて、上記のバインダーは2種以上を組み合わせ用い得る。このようなバインダーは、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で用いられる。効果的な範囲は当業者が容易に決定し得る。例えば、感光層において少なくとも有機銀塩を保持する場合の指標としては、バインダーと有機銀塩との割合は質量比で15:1~1:2、特に8:1~1:1の範囲が好ましい。即ち、感光層のバインダー量が1.5~6g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。さらに好ましくは1.7~5g/m<sup>2</sup>である。1.5g/m<sup>2</sup>未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。なお、熱現像材料の感光層形成用塗布液が、水性分散されたポリマーラテックスを含む場合、感光層塗布液中の全バインダーの50質量%以上が水性分散されたポリマーラテックスであることが好ましく、さらに好ましくは70質量%以上である。

【0046】ここで「ポリマーラテックス」とは、水不溶性の疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としては、ポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、ポリマー分子中に部分的に親水性的な構造を持ち、分子鎖自身が分子状分散したものなど何れでもよい。分散粒子の平均粒径は1~5000nmの範囲、より好ましくは5~1000nmの範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限はなく、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。ポリマーラテックスとしては、通常の均一構造のポリマーラテックスでも、所謂コア/シェル型のラテックスでもよい。この場合、コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。ポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30~90℃であることが好ましく、さらに好ましくは0~70℃程度である。また、最低造膜温度をコントロールするた

めに造膜助剤を添加してもよい。用いられる造膜助剤は可塑剤とも呼ばれ、ポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常、有機溶媒)であり、例えば、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。ポリマーラテックスに用いられるポリマー種としては、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体等がある。ポリマーとしては、直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また、架橋されたポリマーでもよい。また、単一のモノマーが重合した所謂ホモポリマーでもよいし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は、数平均分子量で5000~1000000の範囲、好ましくは10000~100000の範囲が好ましい。分子量が小さすぎるものは感光層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く、何れも好ましくない。

【0047】本発明に用いるポリマーラテックスは25℃・60%RH(相対湿度)での平衡含水率が0.01~2質量%以下のものが好ましく、さらに好ましくは0.01~1質量%のものである。平衡含水率の定義と測定法については、例えば、「高分子工学講座14:高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)」等を参考にすることができる。ポリマーラテックスの具体例としては、メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマー、スチレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマー、スチレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマー等の各ラテックスが挙げられる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。ポリマーラテックスのポリマー種としては、アクリレートまたはメタクリレート成分の如きカルボン酸成分を0.1~10質量%程度含有するものが好ましい。さらに、必要に応じて、全バインダーの50質量%以下の範囲で、ゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の親水性ポリマーを添加してもよい。これら親水性ポリマーの添加量は、前記感光層の全バインダーの30質量%以下が好ましい。感光層形成用塗布液の調製に際し、有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスの添加の順序については、何れを先に添加してもよいし、同時に添加してもよいが、好ましくは、ポリマーラテック

スが後である。

【0048】さらに、ポリマーラテックス添加前に有機銀塩、さらには還元剤が混合されていることが好ましい。また、有機銀塩とポリマーラテックスを混合した後、経時させる温度が低すぎると塗布面状が損なわれ、高すぎるとカブリが上昇する問題があるので、混合後の塗布液は30～65℃で経時されることが好ましい。さらには、35～60℃で経時させることが好ましく、特に35～55℃で経時されることが好ましい。このように温度を維持するには、塗布液の調液槽等を保温すればよい。

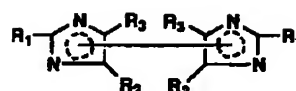
【0049】感光層形成用塗布液の塗布は、有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスを混合した後、30分～24時間経過した塗布液を用いるのが好ましく、さらに好ましくは、混合した後1～12時間経過させることであり、特に好ましくは、2～10時間経過した塗布液を用いることである。ここで、「混合した後」とは、有機銀塩と水性分散されたポリマーラテックスを添加し、添加素材が均一に分散された後をいう。

【0050】次に、本発明の熱現像材料に用いられるカブリ防止剤及び画像安定化剤について説明する。熱現像材料において、還元剤としては、前述したように、主にビスフェノール類やスルホンアミドフェノール類のようなプロトンを持った還元剤が用いられるので、これらの水素を引き抜くことができる活性種を発生することにより還元剤を不活性化できる化合物を含有させることにより、カブリの防止及び画像の安定化を図ることができる。無色の光酸化性物質として、露光時にフリーラジカルを反応活性種として生成可能な化合物が好適である。従って、これらの機能を有する化合物であれば如何なる化合物でもよいが、複数の原子から成る有機フリーラジカルが好ましい。かかる機能を有し、かつ熱現像材料に格別の弊害を生じることのない化合物であれば、如何なる構造を持つ化合物でもよい。これらのフリーラジカルを発生する化合物としては、発生するフリーラジカルに、これが還元剤と反応し不活性化するに充分な時間接触できる位の安定性を持たせるために、炭素環式または複素環式の芳香族基を有するものが好ましい。これらの化合物の代表的なものとして、以下のようなビイミダゾリル化合物、ヨードニウム化合物を挙げることができる。ビイミダゾリル化合物としては、下記一般式〔B I-1〕で表されるビイミダゾリル化合物が挙げられる。

【0051】

【化13】

# 一般式〔B I-1〕

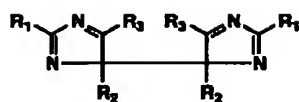


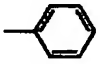
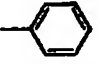

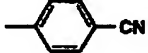

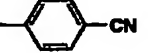
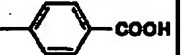
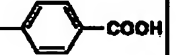
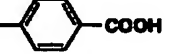
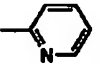
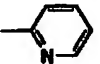

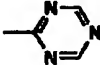
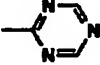

式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、各々、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシル基、シアノ基、アミノ基を表す。一般式〔B I-1〕において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ヘキシル基等が挙げられ、アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、オクチルオキシ基等が挙げられ、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基等が挙げられ、アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、ブチルチオ基等が挙げられ、アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基等が挙げられ、アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基等が挙げられ、スルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基等が挙げられ、アシルアミノ基としては、例えば、アセチルアミノ基が挙げられ、スルホニルアミノ基としては、例えば、メチルスルホニルアミノ基が挙げられ、アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基、ベンゾキシ基等が挙げられ、シアノ基としては、例えば、シアノ基、p-シアノフェニル基が挙げられ、アミノ基としては、例えば、メチルアミノ基が挙げられる。これらの内、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>としては、アリール基、アルケニル基及びシアノ基が好ましい。

【0052】上記のビイミダゾリル化合物は、米国特許第3,734,733号明細書、英国特許第1,271,177号明細書に記載されている方法及びそれに準じた方法により製造することができる。以下に、ビイミダゾリル化合物は好ましい具体例を挙げる。

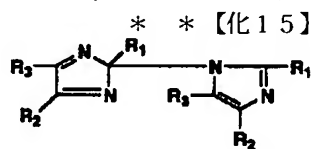
【0053】

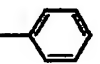

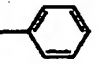

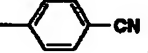
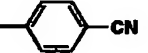
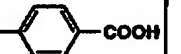
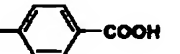
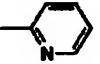

【化14】



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
BI-1	H	CN	H
BI-2	CN	H	CN
BI-3	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>
BI-4			
BI-5			
BI-6			
BI-7	H	-CH=CH <sub>2</sub>	H
BI-8			
BI-9			

【0054】



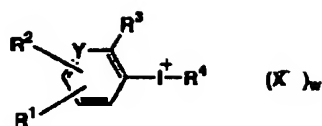
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
BI-10	H		
BI-11	CN	H	H
BI-12	CN		
BI-13	H		
BI-14	H	CF <sub>3</sub>	H
BI-15	H		
BI-16	H		

また、ヨードニウム化合物としては、下記一般式〔BI-2〕で表されるヨードニウム化合物が挙げられる。

【0055】

【化16】

## 一般式〔BI-2〕



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、各々、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アシルオキシ基、カルボキシル基、シアノ基、スルホ基又はアミノ基を示す。これらの内、より好ましくはアリール基、アルケニル基及びシアノ基である。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、互いに結合して環を形成するものであってもよい。 $R^4$ は、カルボキシレート基、 $O^-$ を示す。 $X^-$ はアニオン性対イオンを表し、 $W$ は0又は1を表す。 $Y$ は炭素原子（ $-CH=$ ；ベンゼン環）または窒素原子（ $-N=$ ；ピリジン環）を表す。

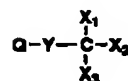
【0056】 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ヘキシル基等が挙げられ、アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基等）、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、オクチルオキシ基等が挙げられ、アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、フッ素原子、臭素原子が挙げられ、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基等が挙げられ、アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、ブチルチオ基等が挙げられ、アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基等が挙げられ、アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基等が挙げられ、スルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基等が挙げられ、アシルアミノ基としては、例えば、アセチルアミノ基が挙げられ、スルホニルアミノ基としては、例えば、メチルスルホニルアミノ基が挙げられ、アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基、ベンゾキシ基等が挙げられ、アミノ基としては、例えば、メチルアミノ基が挙げられ、シアノ基としては、例えば、シアノ基、 $p$ -シアノフェニル基が挙げられる。これらの内、より好ましくはアリール基、アルケニル基及びシアノ基である。 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ が互いに結合して形成する環としては、例えば、ナフチル環、キノリン環が挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は同一であっても異なってもよい。 $R^4$ で表されるカルボキシレート基としては、例えば、アセテート基、ベンゾエート基、トリフルオロアセテート基等が挙げられる。 $X^-$ で表されるアニオン性対イオンの好適な例としては、 $CH_3COO^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 及び $PF_6^-$ が挙げられる。 $R^3$ がスルホ基または

カルボキシル基のときは、 $W$ は0、かつ $R^4$ は $O^-$ である。上記のヨードニウム化合物は、Org. Syn., 1961及びFieser著；Advanced Organic Chemistry (Reinhold, N. Y., 1961)に記載される製造方法及びそれに準じた方法によって合成できる。一般式〔BI-1〕及び〔BI-2〕で表される化合物は、0.001~0.1モル/ $m^2$ 、好ましくは0.005~0.05モル/ $m^2$ の範囲の添加量で用いることが好ましい。また、上記化合物は、本発明の熱現像材料の如何なる構成層中にも含有させることができるが、還元剤の近傍に含有させることが好ましい。また、本発明においては、還元剤を不活性化し、還元剤が有機銀塩を銀に還元できないようにする化合物として、反応活性種がハロゲン原子でないものが好ましいが、ハロゲン原子を活性種として放出する化合物も、ハロゲン原子でない活性種を放出する化合物と併用することにより使用することができる。このハロゲン原子を活性種として放出できる化合物も多くのものが知られており、併用により良好な効果が得られる。これらの活性ハロゲン原子を生成する化合物の具体例としては、以下に挙げる一般式〔BI-3〕で表される化合物が挙げられる。

【0057】

【化17】

## 一般式〔BI-3〕



一般式〔BI-3〕において、 $Q$ は、アリール基または複素環基を表す。 $X_1$ 、 $X_2$ 及び $X_3$ は、各々、水素原子、ハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、複素環基、アリール基を表す。ただし、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ の内、少なくとも一つはハロゲン原子である。 $Y$ は $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表す。

【0058】 $Q$ で表されるアリール基は、単環でも、縮合環を有するものであってもよい。好ましくは、炭素原子数6~30の単環または2環のアリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）であり、より好ましくは、フェニル基、ナフチル基であり、さらに好ましくはフェニル基である。 $Q$ で表される複素環基は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子の内の少なくとも一つの原子を含む3~10員の飽和または不飽和の複素環基であり、これらは単環でもさらに他の環と縮合環を形成してもよい。好ましい複素環基は、縮合環を有してもよい5~6員の不飽和複素環基であり、より好ましくは、縮合環を有してもよい5~6員の芳香族複素環基である。さらに好ましくは窒素原子を含む縮合環を有してもよい5~6

員の芳香族複素環基であり、特に好ましくは、窒素原子を1～4原子含む縮合環を有してもよい5～6員の芳香族複素環基である。好ましい複素環基における複素環としては、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、インドレニン、テトラザインデン環であり、より好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、テトラザインデン環であり、さらに好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾールが挙げられ、特に好ましくはピリジン、チアジアゾール、キノリン、ベンゾチアゾールである。

【0059】Qで表されるアリール基、複素環基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、ウレイド基、燐酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、複素環基が挙げられる。より好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、燐酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、複素環基が挙げられ、さらに好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、複素環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子である。

【0060】 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ は、好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル

基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、複素環基であり、より好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基であり、さらに好ましくは、ハロゲン原子、トリハロメチル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも好ましくは、塩素原子、臭素原子、沃素原子であり、さらに好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。Yとしては、 $-SO_2-$ が好ましい。

【0061】これらの化合物は、実質的にハロゲン化銀の生成によるプリントアウト銀の増加が問題にならない範囲で添加するのが好ましく、また、ハロゲン原子でない活性種を放出する化合物に対する質量比で最大150%以下、さらに好ましくは100%以下であることが好ましい。なお、上記の化合物の他に、本発明の熱現像材料中には、従来カブリ防止剤として知られている化合物が含まれてもよく、これらは、上記の化合物と同様な反応活性種を生成することができる化合物であっても、また、カブリ防止機構が異なる化合物であってもよい。これら化合物としては、例えば、米国特許第3,589,903号明細書、同第4,546,075号明細書、同第4,452,885号明細書、特開昭59-57234号公報、米国特許第3,874,946号明細書、同第4,756,999号明細書、特開平9-288328号公報、特開平9-90550号公報等に記載される化合物が挙げられる。さらに、米国特許第5,028,523号明細書、欧州特許第600,587号明細書、同第605,981号明細書、同第631,176号明細書に開示されている化合物も挙げられる。本発明においては、前記一般式〔B I-1〕～〔B I-3〕で表される化合物を2種以上含有することが好ましい。さらに、省銀化剤及び一般式〔B I-1〕～〔B I-3〕で表される化合物を2種以上併用することにより、より好ましい色調の熱現像材料を得ることができる。

【0062】なお、従来、医療診断用の出力画像の色調に関しては、冷調の画像調子の方が、レントゲン写真の判読者にとって、よりの確な記録画像の診断観察結果が得易いといわれている。ここで、冷調な画像調子とは、純黒調もしくは黒画像が青味を帯びた青黒調であり、温調な画像調子とは、黒画像が褐色味を帯びた温黒調であることをいう。色調に関する用語「より冷調」及び「より温調」は、最低濃度 $D_{min}$ 及び光学濃度 $D=1.0$ におけるJIS Z 8729で規定される色相角 $h_{ab}$ により求められる。色相角 $h_{ab}$ はJIS Z 8701に規定するXYZ表色系または3刺激値X、Y、Zまたは $X_{10}$ 、 $Y_{10}$ 、 $Z_{10}$ から、JIS Z 8729で規定される $L^*a^*b^*$ 表色系(CIE LAB表色系)の色座標 $a^*$ 、 $b^*$ を用いて $h_{ab} = \tan^{-1}(b^*/a^*)$ により表現できる。本発明において $h_{ab}$ の範囲は $190^\circ$

$\angle \text{hab} < 260^\circ$  であり、好ましくは  $195^\circ < \angle \text{hab} < 255^\circ$ 、さらに好ましくは  $200^\circ < \angle \text{hab} < 250^\circ$  である。この  $\angle \text{hab}$  の範囲内にすることにより、診断写真の低濃度部、特に肺野部縦隔部における認識性が向上することが判った。

【0063】バインダーに架橋剤を用いることにより、膜付きがよくなり、現像ムラが少なくなることは知られているが、保存時のカブリ抑制や、現像後のプリントアウト銀の生成を抑制する効果もある。本発明において用いることができる架橋剤としては、通常の写真感材用と\*

一般式 (E-1)  $\text{X}=\text{C}=\text{N}-\text{L}-$  ( $\text{N}=\text{C}=\text{X}$ )、

式中、 $\nu$  は1または2であり、Lはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基またはアルキルアリーレン基であり得る2価の連結基であり、Xは酸素または硫黄原子である。なお、上記一般式 (E-1) で表される化合物において、Lで表されるアリーレン基、アルキルアリーレン基のアリール環は置換基を有し得る。好ましい置換基の例は、ハロゲン原子 (例えば、臭素原子、塩素原子)、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、アルキル基及びアルコキシ基である。上記イソシアナート系架橋剤は、イソシアナート基を少なくとも2個有しているイソシアナート類及びその付加体 (アダクト体) であり、さらに、具体的には、脂肪族ジイソシアナート類、環状基を有する脂肪族ジイソシアナート類、ベンゼンジイソシアナート類、ナフタレンジイソシアナート類、ビフェニルイソシアナート類、ジフェニルメタンジイソシアナート類、トリフェニルメタンジイソシアナート類、トリイソシアナート類、テトライソシアナート類、これらのイソシアナート類の付加体、例えば、これらのイソシアナート類と2価または3価のポリアルコール類との付加体が挙げられる。

【0065】具体例としては、特開昭56-5535号公報、10~12頁に記載されるイソシアナート化合物を利用することができる。即ち、エタンジイソシアナート、ブタンジイソシアナート、ヘキサンジイソシアナート、2, 2-ジメチルペンタンジイソシアナート、2, 2, 4-トリメチルペンタンジイソシアナート、デカンジイソシアナート、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアナート-1, 3-ジメチルベンゾール、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアナート-1, 2-ジメチルシクロヘキサンジイソシアナート、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアナート-1, 4-ジエチルベンゾール、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアナート-1, 5-ジメチルナフタレン、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアナート-プロピルビフェニル、1, 3-フェニレンジイソシアナート、1-メチルベンゾール-2, 4-ジイソシアナート、1, 3-ジメチルベンゾール-2, 6-ジイソシアナート、ナフタレン-1, 4-ジイソシアナート、1, 1'-ジナフチル-2, 2'-ジイソシアナート、ビフェニル-2, 4'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアナート、ジフェニルメタン-4,

\*として使用されている種々の架橋剤、例えば、特開昭50-96216号公報に記載されるアルデヒド系、エポキシ系、エチレンイミン系、ビニルスルホン系、スルホン酸エステル系、アクリロイル系、カルボジイミド系、シラン化合物系架橋剤を用い得るが、好ましいのは以下に示すイソシアナート系化合物、シラン化合物、エポキシ化合物または酸無水物である。

【0064】好適なものの一つである下記一般式 (E-1) で表されるイソシアナート系及びチオイソシアナート系架橋剤について説明する。

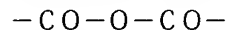
4'-ジイソシアナート、2, 2'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-ジエトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、1-メチルベンゾール-2, 4, 6-トリイソシアナート、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2, 4, 6-トリイソシアナート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トリイソシアナート、トリフェニルメタン-4, 4', 4'-トリイソシアナート、トリレンジイソシアナート、1, 5-ナフチレンジイソシアナート；これらイソシアナートの2または3量体のアダクト体 (ヘキサメチレンジイソシアナートの2モルのアダクト、ヘキサメチレンジイソシアナート3モルのアダクト、2, 4-トリレンジイソシアナート2モルのアダクト、2, 4-トリレンジイソシアナート3モルのアダクトなど)；これらのイソシアナートの中から選ばれる互いに異なる2種以上のイソシアナート同士のアダクト体；及びこれらのイソシアナートと2価または3価のポリアルコール (好ましくは炭素原子数20までのポリアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ピナコール、トリメチロールプロパン等) とのアダクト体 (トリレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンのアダクト；ヘキサメチレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンのアダクト等) 等を利用することができる。

【0066】これらの中でも、イソシアナートとポリアルコールのアダクト体は、特に層間接着をよくし、層の剥離や画像のズレ及び気泡の発生を防止する能力が高い。かかるポリイソシアナートは熱現像材料のどの部分に置かれてもよい。例えば、支持体中 (特に、支持体が紙の場合、そのサイズ組成中に含ませることができる。) 感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層または2層以上に添加することができる。また、チオイソシアナート系架橋剤としては、上記のイソシアナート類に対応するチオイソシアナート構造を有する化合物も有用である。使用される上記架橋剤の量は、銀1モルに対して0.001~2モル、好ましくは0.005~0.5モルの範囲である。含有



させることができるイソシアナート化合物及びチオイソシアナート化合物は、上記の架橋剤として機能する化合物であることが好ましいが、上記の一般式(E-1)においてvが0、即ち、当該官能基を1つのみ有する化合物であってもよい結果が得られる。

【0067】また、本発明は、下記の式で示される酸無水物基を少なくとも1個有する酸無水物を用いることが画像保存性向上の点で望ましい。



本発明に用いられる酸無水物はこのような酸無水基を1個以上有するものであればよく、酸無水基の数、分子量、その他に制限はないが、一般式[B]で表される化合物が好ましい。

【0068】

【化18】

一般式[B]



式中、Zは単環または縮合環を形成するのに必要な原子群を表す。一般式[B]において、Zで形成される単環

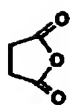
または縮合環としては、例えば、フラン環、ベンゾフラン環等が挙げられる。これらの環は置換基を有していてもよく、これら置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、ヘキシル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、オクチルオキシ基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基等)、ヒドロキシル基、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、ブチルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基等)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基等)、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ベンゾキシ基等)、カルボキシル基、シアノ基、スルホ基、アミノ基が挙げられる。Zで形成される単環または縮合環はハロゲン原子を置換基として有しないものが好ましい。以下に、酸無水物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0069】

【化19】

47

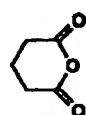
B-1



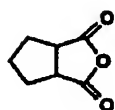
B-2



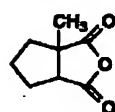
B-3



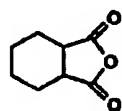
B-4



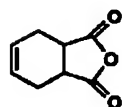
B-5



B-6



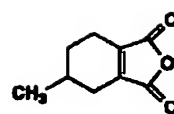
B-7



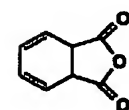
【0070】

48

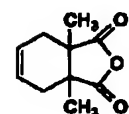
B-8



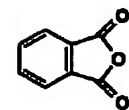
B-9



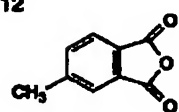
B-10



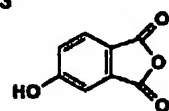
B-11



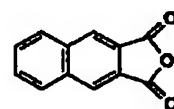
B-12



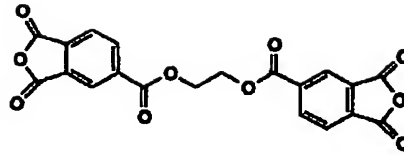
B-13



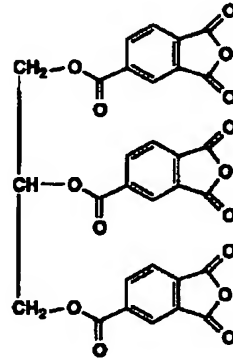
B-14



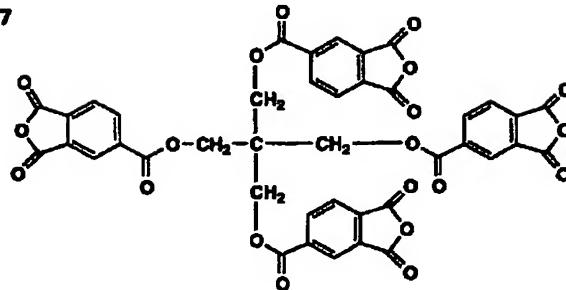
【化20】

49  
B-15

B-16



B-17



これらの酸無水物は、1種のみを用いても、また、2種以上を併用してもよく、その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$  モル/ $\text{m}^2$  の範囲が好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$  モル/ $\text{m}^2$  の範囲である。酸無水物は、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層または2層以上に添加することができる。また、前記エポキシ化合物と同じ層に添加すしてもよい。

【0071】本発明の熱現像材料は、銀の色調を調整する色調剤を有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有していることが好ましい。これら本発明に用いられる好適な色調剤の例は、例えば、リサーチ・ディスクロージャー誌17029号に記載されている。また、その他の色調剤も併せて用いることができ、その例には、イミド類（例えば、フタルイミド）、環状イミド類（例えば、スクシンイミド）、ピラゾリン-5-オン類（例えば、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール）、キナゾリン類（例えば、キナゾリン、2,4-チアゾリジンジオン）、ナフタールイミド類（例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタールイミド）、コバルト錯体（例えば、コバルトのヘキ

30 サミントリフルオロアセテート）、メルカプタン類（例えば、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール）、N-（アミノメチル）アリールジカルボキシイミド類（例えば、N-（ジメチルアミノメチル）フタルイミド）、ブロックされたピラゾール類（例えば、N, N'-ヘキサメチレン-1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール）、イソチウロニウム（isothionium）誘導体（例えば、1,8-（3,6-ジオキサオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）と光漂白剤（例えば、2-（トリプロメチルスルホニル）ベンゾチアゾール）との組み合わせ、メロシアン染料（例えば、3-エチル-5-（（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン（benzothiazolinyli-  
40 den）-1-メチルエチリデン）-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン（oxazolidinedione））、フタラジノン化合物及びその金属塩（例えば、フタラジノン、4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメチルオキシフタラジノン、2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン、8-メチルフタラジ  
50 ン）、フタラジノン化合物とスルフィン酸誘導体（例えば、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム）との組み合わせ

せ、フタラジノン化合物とスルホン酸誘導体（例えば、 $p$ -トルエンスルホン酸ナトリウム）との組み合わせ、フタラジン及びその誘導体（例えば、フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-メチルフタラジン）、キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナフトキサジン誘導体、ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類（例えば、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン）、ピリミジン類、不斉-トリアジン類（例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン）、テトラアザペンタレン誘導体（例えば、3, 6-ジメロカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン）が含まれるが、フタラジン類が特に好ましい。色調剤は感光性層面に銀1モル当たり0.1~50モル%の量で含まれることが好ましく、0.5~20モル%含まれることがさらに好ましい。

【0072】本発明においては、熱現像材料の表面層に（感光層側、また、支持体を挟み感光層の反対側に非感光層を設けた場合にも）、現像前の取扱いや熱現像後の画像の傷付き防止のためマット剤を含有することが好ましく、バインダーに対し質量比で0.1~30%含有することが好ましい。用いられるマット剤の材質は有機物及び無機物の何れでもよい。無機物としては、例えば、スイステ許第330, 158号明細書等に記載のシリカ、仏国特許第1, 296, 995号明細書等に記載のガラス粉、英国特許第1, 173, 181号明細書等に記載のアルカリ土類金属またはカドミウム、亜鉛等の炭酸塩等がマット剤として用いることができる。また、有機物としては、米国特許第2, 322, 037号明細書等に記載の澱粉、ベルギー特許第625, 451号明細書や英国特許第981, 198号明細書等に記載の澱粉誘導体、特公昭44-3643号公報等に記載のポリビニルアルコール、スイステ許第330, 158号明細書等に記載のポリスチレンあるいはポリメタアクリレート、米国特許第3, 079, 257号明細書等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3, 022, 169号明細書等に記載されたポリカーボネートの様な有機マット剤がマット剤として用いることができる。マット剤は、平均粒径が0.5~10 $\mu$ mであるマット剤が好ましく、さらに好ましくは、平均粒径が1.0~8.0 $\mu$ mであるマット剤である。また、粒子サイズ分布の変動係数は、50%以下であることが好ましく、さらに、好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下である。ここで、粒子サイズ分布の変動係数(%)は、下記の式で表される値である。

粒子サイズ分布の変動係数 = (粒径の標準偏差 / 粒径の平均値)  $\times$  100

マット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマット剤を噴霧する方法を用いてもよい。また、複数の種類のマット剤を添加する場合は、両

方の方法を併用してもよい。

【0073】本発明の熱現像材料に用いる支持体の素材としては、各種高分子材料、ガラス、ウール布、コットン布、紙、金属（アルミニウム等）等が挙げられるが、情報記録材料としての取扱い上からすると、可撓性のあるシートまたはロールに加工できるものが好適である。従って、本発明に用いる支持体としては、プラスチックフィルム（例えば、セルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、セルローストリアセテートフィルムまたはポリカーボネートフィルム等）が好ましく、特に2軸延伸したポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムが好ましい。支持体の厚みは50~300 $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは70~180 $\mu$ mである。

【0074】熱現像材料の帯電性を改良するために、金属酸化物及び／または導電性ポリマー等の導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらは、何れの層に含有させてもよいが、下引層、バック層、感光性層と下引の間の層などに含有させることが好ましい。導電性化合物としては、米国特許第5, 244, 773号明細書、14~20カラムに記載された導電性化合物が好ましく用いられる。

【0075】本発明に係る熱現像材料には、感光層を透過する光の量または波長分布を制御するために、感光層と同じ側または反対の側にフィルター層を形成するか、感光層に染料または顔料を含有させることできる。これら染料としては、感光材料の感色性に応じて、種々の波長領域の光を吸収する公知の化合物が使用できる。本発明に係る熱現像材料を赤外光による画像記録材料とする場合には、特願平11-255557号明細書に開示するようなチオピリリウム核を有するスクアリリウム染料（チオピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ。）、ピリリウム核を有するスクアリリウム染料（ピリリウムスクアリリウム染料と呼ぶ。）、また、スクアリリウム染料に類似したチオピリリウムクロコニウム染料、ピリリウムクロコニウム染料を使用することが好ましい。なお、スクアリリウム核を有する染料とは、分子構造中に1-シクロブテン-2-ヒドロキシ-4-オンを有する染料であり、クロコニウム核を有する染料とは、分子構造中に1-シクロペンテン-2-ヒドロキシ-4, 5-ジオンを有する染料である。ここで、ヒドロキシル基は解離していてもよい。以下、本明細書では、これらの色素を便宜的に一括してスクアリリウム染料と称する。なお、染料としては特開平8-201959号公報記載の化合物も好ましい。

【0076】本発明の熱現像材料は、支持体上に少なくとも1層の感光層を有している。支持体上に感光層のみを形成してもよいが、感光層の上に少なくとも1層の非

感光層を形成することが好ましい。本発明において最も好ましい態様は、感光層を支持体の一方の側に2層以上、または、支持体の両側に1層以上ずつ設置することである。それぞれの感光層に、異なる種類の省銀化剤、カブリ防止剤、調色剤等を含有させることも、本発明の好ましい態様である。支持体上に複数の機能層を設ける方法の一つとして、各層の塗布・乾燥を繰り返す逐次重層塗布方式が挙げられ、リバースロールコーティング、グラビアロールコーティング等のロール塗布方式、ブレードコーティング、ワイヤーバーコーティング、ダイコーティング等が用いられる。また、複数のコーターを用いて既塗布層の乾燥前に次の層を塗布して複数層を同時に乾燥させたり、Stephen F. Kistler, Peter M. Schweizer 著“LIQUID FILM COATING”(CHAPMAN & HALL 社刊, 1997年)399~536頁に記載のスライドコーティングやカーテンコーティングを用いて、スライド面で複数の塗布液を積層させて塗布したりする同時重層塗布方式がある。同時に被覆する方法は本発明において好ましく用いられる。最も好ましい塗布方法はエクストルージョンコーティングであり、エクストルージョンコーティングによる同時重層塗布である。エクストルージョン型ダイコーターを用いれば、スライドコーティングやカーテンコーティングに比べて開放部分が少ないので、溶媒の揮発による塗布液物性の変化が起こり難く、塗膜形成精度も高い。熱現像における同時重層塗布方法に関しては、特開2000-015173号公報に詳細な記載がある。

【0077】本発明に用いる溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、イソホロン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、i-プロピルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等のアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類；i-プロピルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；塩化メチレン、ジクロロベンゼン等の塩化物類；炭化水素類等が挙げられる。その他、水、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、トルイジン、テトラヒドロフラン、酢酸等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。また、これらの溶剤は、単独、または数種類組み合わせ用いることができる。なお、熱現像材料中の上記溶剤の含有量は塗布工程後の乾燥工程等における温度条件等の条件変化によって調整でき、塗布溶媒を $5 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 含有させるのが好ましい。さらに好ましくは $100 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ であるように調整することが必要である。それにより、高感度、低カブリ、最高濃度の高い熱現像材料となる。

また、当該溶剤の含有量は、含有させた溶剤を検出するために適した条件下におけるガスクロマトグラフィーで測定できる。

【0078】本発明の熱現像材料の現像条件は、使用する機器、装置、あるいは手段に依存して変化する。典型的には、適した高温において像様に露光した熱現像材料を加熱するが、露光後に得られた潜像は、中程度の高温(約 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ )で十分な時間(一般には約1秒~約2分間)、熱現像材料を加熱することで現像される。加熱温度が $80^\circ\text{C}$ 以下では短時間に十分な画像濃度が得られず、また、 $200^\circ\text{C}$ 以上ではバインダーが熔融し、ローラーへの転写など、画像そのものだけでなく、搬送性や現像機等へも悪影響を及ぼす恐れがある。加熱することで有機銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。この反応過程は、外部からの水等の処理液の一切の供給なしに進行する。加熱する機器、装置あるいは手段としては、ホットプレート、アイロン、ホットローラー、炭素または白色チタン等を用いた熱発生器等が用いられる。保護層の設けられた熱現像材料は、保護層を有する側の面を加熱手段と接触させ加熱処理するのが、均一な加熱を行う上で、また、熱効率、作業性の点などから好ましい。特に、保護層を有する側の面をヒートローラーに接触させながら搬送し加熱処理して現像することが好ましい。本発明の熱現像材料は、加熱温度 $123^\circ\text{C}$ 、現像時間13.5秒で熱現像して得られる画像が、拡散濃度(Y軸)と常用対数露光量(X軸)の単位長の等しい直交座標上に示される特性曲線において、拡散光での光学濃度で0.25~2.5の平均階調が2.0~4.0であるようにすることが好ましい。このような階調にすることにより、銀量が少なくても診断認識性の高い画像を得ることができる。熱現像材料の露光は、当該感材に付与した感色性に対し適切な光源を用いることが望ましい。例えば、当該感材を赤外光に感じ得るものとした場合は、赤外光域ならば如何なる光源にも適用可能であるが、レーザーパワーがハイパワーであることや、熱現像材料を透明にできる等の点から、赤外半導体レーザー( $780 \text{ nm}$ 、 $820 \text{ nm}$ )がより好ましく用いられる。

【0079】本発明では、露光はレーザー走査露光により行うことが好ましいが、その露光方法には種々の方法が採用できる。例えば、第1の好ましい方法として、感光材料の露光面と走査レーザー光のなす角度が実質的に垂直になることがないレーザー走査露光機を用いる方法が挙げられる。ここで、「実質的に垂直になることがない」とは、レーザー走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは $55 \sim 88^\circ$ 、より好ましくは $60 \sim 86^\circ$ 、さらに好ましくは $65 \sim 84^\circ$ 以下、最も好ましくは $70 \sim 82^\circ$ であることをいう。レーザー光で熱現像材料を走査するときの熱現像材料露光面でのビームスポ

ット直径は、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下とすることである。これは、スポット径が小さい方がレーザー入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましいからである。なお、ビームスポット直径の下限は $10\mu\text{m}$ である。このようなレーザー走査露光を行うことにより、干渉縞様のムラの発生等のような反射光に関わる画質劣化を減じることができる。また、第2の好ましい方法として、露光は縦マルチである走査レーザー光を発するレーザー走査露光機を用いて行う方法が挙げられる。縦単一モードの走査レーザー光に比べて、干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。縦マルチ化するには、合波による、戻り光を利用する、高周波重畳をかける等などの方法がよい。なお、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が $5\text{nm}$ 以上、好ましくは $10\text{nm}$ 以上になるとよい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常 $60\text{nm}$ 程度である。さらに、第3の好ましい方法として、2本以上のレーザーを用いて、走査露光により画像を形成する方法が挙げられる。このような複数本のレーザーを利用した画像記録方法は、高解像度化、高速化の要求から1回の走査で複数ラインずつ画像を書き込むレーザープリンタやデジタル複写機の画像書き込み手段で使用されている技術であり、例えば、特開昭60-166916号公報等により知られている。これは、光源ユニットから放射されたレーザー光をポリゴンミラーで偏向走査し、 $f\theta$ レンズ等を介して感光体上に結像する方法であり、これはレーザーイメージャ等と原理的に同じレーザー走査光学装置である。

【0080】レーザープリンタやデジタル複写機の画像書き込み手段における感光体上へのレーザー光の結像は、1回の走査で複数ラインずつ画像を書き込めるように、一つのレーザー光の結像位置から1ライン分ずらして次のレーザー光が結像されている。具体的には、二つの光ビームは互いに副走査方向に像面上で数 $10\mu\text{m}$ オーダーの間隔で近接しており、印字密度が $400\text{dpi}$ （本発明においては、1インチ、即ち、 $2.54\text{cm}$ 当たり1ドットの印字密度のことを $\text{dpi}$ （ドットパーインチ）と定義する。）で2ビームの副走査方向ピッチは $63.5\mu\text{m}$ 、 $600\text{dpi}$ で $42.3\mu\text{m}$ である。このような、副走査方向に解像度分ずらした方法とは異なり、本発明では同一の場所に2本以上のレーザーを入射角を変え露光面に集光させ画像形成することが好ましい。この際、通常の1本のレーザー（波長 $\lambda$  [nm]）で書き込む場合の露光面での露光エネルギーが $E$ である場合に、露光に使用する $N$ 本のレーザーが同一波長（波長 $\lambda$  [nm]）、同一露光エネルギー（ $E_n$ ）とした場合、 $0.9 \times E \leq E_n \times N \leq 1.1 \times E$ の範囲にするのが好ましい。このようにすることにより、露光面ではエネルギーは確保されるが、それぞれのレーザー光の画像形成層への反射は、レーザーの露光エネルギーが低いと低減され、ひいては干

渉縞の発生が抑えられる。なお、上述では複数本のレーザーの波長を $\lambda$ と同一のものを使用した、波長の異なるものを用いてもよい。この場合、 $\lambda$  [nm] に対して $(\lambda - 30) < \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n \leq (\lambda + 30)$ の範囲にするのが好ましい。

【0081】上述した第1、第2及び第3の態様の画像記録方法において、走査露光に用いるレーザーとしては、一般によく知られている、ルビーレーザー、YAGレーザー、ガラスレーザー等の固体レーザー；He-Neレーザー、Arイオンレーザー、Krイオンレーザー、CO<sub>2</sub>レーザー、COレーザー、He-Cdレーザー、N<sub>2</sub>レーザー、エキシマレーザー等の気体レーザー；InGaPレーザー、AlGaAsレーザー、GaAsPレーザー、InGaAsレーザー、InAsPレーザー、CdSnP<sub>2</sub>レーザー、GaSbレーザー等の半導体レーザー；化学レーザー、色素レーザー等を用途に併せて適時選択して使用できるが、これらの中でも、メンテナンスや光源の大きさの問題から、波長が $600 \sim 1200\text{nm}$ の半導体レーザーを用いるのが好ましい。なお、レーザー・イメージャやレーザー・イメージセッタで使用されるレーザーにおいて、熱現像材料に走査される時の該材料露光面でのビームスポット径は、一般に短軸径として $5 \sim 75\mu\text{m}$ 、長軸径として $5 \sim 100\mu\text{m}$ の範囲であり、レーザー光走査速度は、感光材料固有のレーザー発振波長における感度とレーザーパワーによって感光材料毎に最適な値に設定することができる。

【0082】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、実施態様はこれらに限定されない。なお、特に断りない限り「%」は「質量%」を表す。

【0083】実施例1

（下引済み写真用支持体の作製）

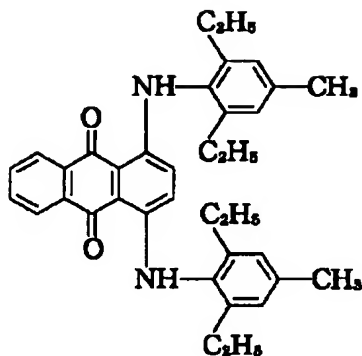
〈PET下引済み写真用支持体の作製〉市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ $175\mu\text{m}$ 、光学濃度で $0.170$ （コニカ社製デンシトメータPDA-65にて測定）に下記アントラキノン染料により青色着色したPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムの両面に $8\text{W}/\text{m}^2$ ・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液a-1を乾燥膜厚 $0.8\mu\text{m}$ になるように塗設、乾燥させて下引層A-1とし、また、反対側の面に下記下引塗布液b-1を乾燥膜厚 $0.8\mu\text{m}$ になるように塗設、乾燥させて下引層B-1とした。

【0084】

【化21】

57  
アントラキノン染料

\*【0085】



10

\*

下引塗布液 a-1

ブチルアクリレート／t-ブチルアクリレート／スチレン／2-ヒドロキシエチルアクリレート（30／20／25／25質量％）の共重合体ラテックス液（固形分30％）

化合物 C-1	270 g
---------	-------

ヘキサメチレン-1, 6-ビス（エチレンウレア）	0.6 g
--------------------------	-------

水で1リットルに仕上げる	0.8 g
--------------	-------

【0086】

20

下引塗布液 b-1

ブチルアクリレート／スチレン／グリシジルアクリレート（40／20／40質量％）の共重合体ラテックス液（固形分30％）

化合物 C-1	270 g
---------	-------

ヘキサメチレン-1, 6-ビス（エチレンウレア）	0.6 g
--------------------------	-------

水で1リットルに仕上げる	0.8 g
--------------	-------

引き続き、下引層 A-1 及び下引層 B-1 の表面に 8 W / m<sup>2</sup> ・分のコロナ放電を施し、下引層 A-1 の上に

は、下記下引上層塗布液 a-2 を乾燥膜厚 0.1 μm に  
なる様に下引上層 A-2 として、下引層 B-1 の上に

※は、下記下引上層塗布液 b-2 を乾燥膜厚 0.8 μm に  
なる様に帯電防止機能を持つ下引上層 B-2 として塗設  
した。

※30 【0087】

下引上層塗布液 a-2

ゼラチン	0.4 g / m <sup>2</sup> になる質量
------	------------------------------

化合物 C-1	0.2 g
---------	-------

化合物 C-2	0.2 g
---------	-------

化合物 C-3	0.1 g
---------	-------

シリカ粒子（平均粒径 3 μm）	0.1 g
------------------	-------

水で1リットルに仕上げる。

【0088】

下引上層塗布液 b-2

化合物 C-4	60 g
---------	------

化合物 C-5 を成分とするラテックス液（固形分 20％）	80 g
-------------------------------	------

硫酸アンモニウム	0.5 g
----------	-------

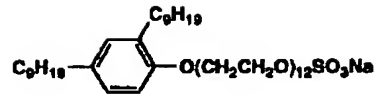
化合物 C-6	12 g
---------	------

ポリエチレングリコール（質量平均分子量 600）	6 g
--------------------------	-----

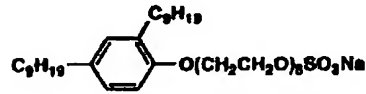
水で1リットルに仕上げる。

【0089】

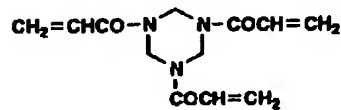
【化22】

59  
(C-1)

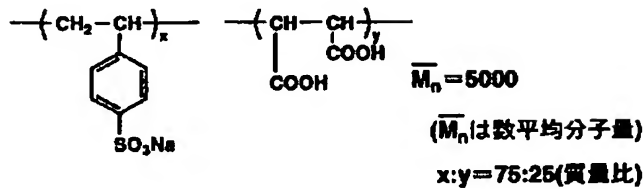
(C-2)



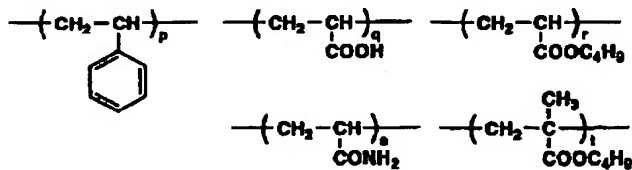
(C-3)



(C-4)

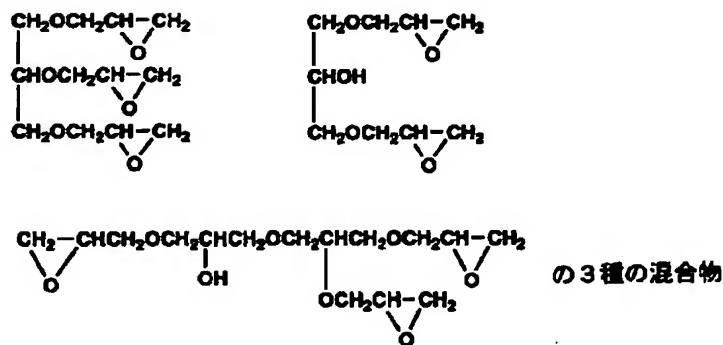


(C-5)



p:q:r:s:t=40:5:10:5:40(質量比)

(C-6)



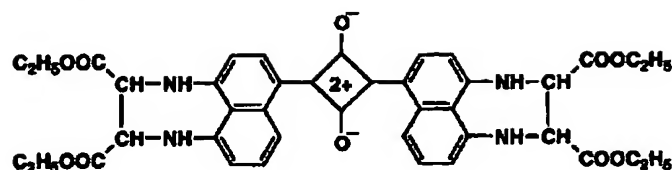
【0090】〈バック面側塗布〉メチルエチルケトン (MEK) 830gを攪拌しながら、セルロースアセートブチレート (Eastman Chemical社製: CAB381-20) 84.2g及びポリエステル樹脂 (Bostic社製: Vitel PE2200B) 4.5gを添加し、溶解した。次に、溶解した液に、0.30gの下記赤外染料-1を添加し、さらにメタノール43.2gに溶解した弗素系活性剤 (旭硝子社製: サーフロンKH40) 4.5gと弗素系活性剤 (大日本

インク社製: メガファッグF120K) 2.3gを添加して、溶解するまで十分に攪拌した。最後に、MEKに1質量%の濃度でディゾルバ型ホモジナイザにて分散したシリカ (W. R. Grace社製: シロイド64X6000) を75g添加、攪拌し、バック面側用の塗布液を調製した。

【0091】

【化23】



61  
赤外染料-1

このように調製したバック面塗布液を、下引上層B-2の側に、乾燥膜厚が3.5  $\mu\text{m}$ になるように押しコーターにて塗布・乾燥を行った。乾燥温度100℃、露点\*10

\* 温度10℃の乾燥風を用いて5分間かけて乾燥した。

【0092】

〈感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製〉

溶液(A1)

フェニルカルバモイル化ゼラチン

88.3 g

化合物 A (10%メタノール水溶液)

10 ml

臭化カリウム

0.32 g

水で5429 mlに仕上げる。

溶液(B1)

0.67 mol/L硝酸銀水溶液

2635 ml

溶液(C1)

臭化カリウム

51.55 g

沃化カリウム

1.47 g

水で660 mlに仕上げる。

溶液(D1)

臭化カリウム

154.9 g

沃化カリウム

4.41 g

塩化イリジウム(1%溶液)

0.93 ml

水で1982 mlに仕上げる。

溶液(E1)

0.4 mol/L臭化カリウム水溶液

下記銀電位制御量

溶液(F1)

水酸化カリウム

0.71 g

水で20 mlに仕上げる。

溶液(G1)

56%酢酸水溶液

18.0 ml

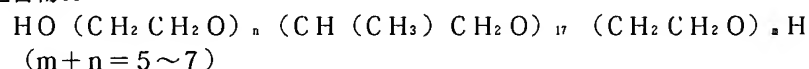
溶液(H1)

無水炭酸ナトリウム

1.72 g

水で151 mlに仕上げる。

化合物A:



【0093】特公昭58-58288号公報、同58-58289号公報に示される混合攪拌機を用いて溶液(A1)に溶液(B1)の1/4量及び溶液(C1)の全量を、45℃、pAg8.09に制御しながら、同時混合法により4分45秒を要して添加し、核形成を行った。1分後、溶液(F1)の全量を添加した。この間、pAgの調整を溶液(E1)を用いて適宜行った。6分間経過後、溶液(B1)の3/4量及び溶液(D1)の全量を、45℃、pAg8.09に制御しながら同時混合法により14分15秒かけて添加した。5分間攪拌し

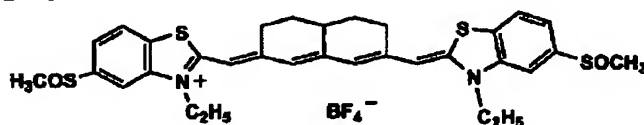
た後、40℃に降温し、溶液(G1)を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分2000 mlを残して上澄み液を取り除き、水を10リットル加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分1500 mlを残し、上澄み液を取り除き、さらに水を10リットル加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分1500 mlを残し、上澄み液を取り除いた後、溶液(H1)を加え、60℃に升温し、さらに120分攪拌した。最後にpHが5.8になるように調整し、銀量1モル当たり1161 gになるように水を添加

し、感光性ハロゲン化銀乳剤Aを得た。この乳剤は、平均粒子サイズ0.058 $\mu$ m、粒子サイズの変動係数12%、(100)面比率92%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

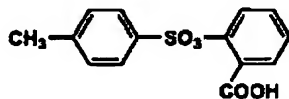
【0094】〈粉末有機銀塩Aの調製〉4720mlの純水に、ベヘン酸130.8g、アラキジン酸67.7g、ステアリン酸43.6g、パルミチン酸2.3gを80℃で溶解した。次に、1.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し、濃硝酸6.9mlを加えた後、55℃に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。この脂肪酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま、45.3gの前記感光性ハロゲン化銀乳剤Aと純水450mlを添加し5分間攪拌した。次に、1mol/Lの硝酸銀水溶液702.6mlを2分間かけて添加し、10分間攪拌して有機銀塩分散物を得た。その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が2 $\mu$ S/cmになるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、得られたケーキ状の有機銀塩を、気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー（セイシン企業社製）を用いて、窒素ガス雰囲気及び乾燥機入り口熱風温度の運転条件により、含水率が0.1%になるまで乾燥して有機銀塩の乾燥済み粉末有機銀塩Aを得た。なお、有機銀塩組成物の含水率測定には赤外線水分計を使用した。

【0095】〈予備分散液Aの調製〉ポリビニルブチラル粉末（Monsanto社製：Butvar B-79）14.57gをMEK1457gに溶解し、VM\*

SD-1



安定剤-2



【0099】〈添加液aの調製〉現像剤としての還元剤A-4の化合物を27.98gと表1に示す種類と添加量の式(I)で表される化合物、0.48gの前記赤外染料-1をMEKに溶解し総量140gの添加液aとした。

〈添加液bの調製〉1.78gずつのカブリ防止剤-1及びカブリ防止剤-2、さらに3.43gのフタラジンをMEK40.9gに溶解し添加液bとした。

【0100】

【化26】

\* A-GETZMANN社製ディゾルバDISPERMAT CA-40M型にて攪拌しながら粉末有機銀塩A500gを徐々に添加し十分に混合することにより予備分散液Aを調製した。

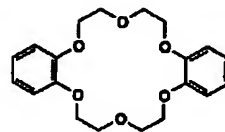
〈感光性乳剤分散液1の調製〉予備分散液Aをポンプを用いて、ミル内滞留時間が1.5分間となるように、0.5mm径のジルコニアビーズ（東レ社製：トレセラム）を内容積の80%充填したメディア型分散機DISPERMAT SL-C12EX型（VMA-GETZMANN社製）に供給し、ミル周速8m/sにて分散を行うことにより感光性乳剤分散液1を調製した。

【0096】〈安定剤液の調製〉1.0gの安定剤-1、0.31gの酢酸カリウムをメタノール4.97gに溶解し安定剤液を調製した。

【0097】

【化24】

安定剤-1

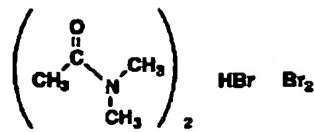


〈赤外増感色素液Aの調製〉19.2mgの赤外増感色素（SD-1）、1.488gの2-クロロ安息香酸、2.779gの安定剤-2及び365mgの5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールを31.3mlのMEKに暗所にて溶解し赤外増感色素液Aを調製した。

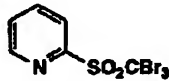
【0098】

【化25】

## カブリ防止剤-1



## カブリ防止剤-2



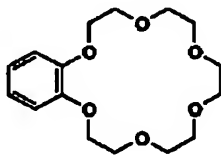
〈添加液cの調製〉5.0gの省銀化剤H-94をMEK 45.0gに溶解し添加液cとした。

【0101】〈感光層塗布液Aの調製〉不活性気体雰囲気下（窒素97%）において、前記感光性乳剤分散液1を50g及びMEK 15.11gを撹拌しながら21℃に保温し、化学増感剤S-5（0.5%メタノール溶液）1000μlを加え、2分後にカブリ防止剤-1（10%メタノール溶液）390μlを加え、1時間撹拌した。さらに臭化カルシウム（10%メタノール溶液）494μlを添加して10分撹拌した後、上記化学増感剤の1/20モル相当の金増感剤Au-5を添加し、さらに20分撹拌した。続いて、安定剤液167mlを添加して10分間撹拌した後、1.32gの前記赤外増感色素液Aを添加して1時間撹拌した。その後、温度を13℃まで降温してさらに30分撹拌した。13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール（Monsanto社製：Butvar B-79）13.31gを添加して30分撹拌した後、表1に示す種類と添加量の塩化物を10%MEK溶液で添加して15分間撹拌した。さらに撹拌を続けながら、12.43gの添加液a、1.6mlのDesmodur N3300（モーベイ社製の脂肪族イソシアナート）の10%MEK溶液を順次添加し撹拌することにより感光層塗布液Aを得た。

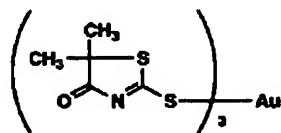
【0102】

【化27】

S-5



Au-5



66

【0103】〈感光層塗布液Bの調製〉不活性気体雰囲気下（窒素97%）において、前記感光性乳剤分散液1を50g及びMEK 15.11gを撹拌しながら21℃に保温し、化学増感剤S-5（0.5%メタノール溶液）1000μlを加え、2分後にカブリ防止剤-1（10%メタノール溶液）390μlを加え、1時間撹拌した。さらに臭化カルシウム（10%メタノール溶液）494μlを添加して10分撹拌した後に上記化学増感剤の1/20モル相当の金増感剤Au-5を添加し、さらに20分撹拌した。続いて、安定剤液167mlを添加して10分間撹拌した後、1.32gの前記赤外増感色素液Aを添加して1時間撹拌した。その後、温度を13℃まで降温してさらに30分撹拌した。13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール（Butvar B-79；前出）13.31gを添加して30分撹拌した後、表1に示す種類と添加量の塩化物を10%MEK溶液で添加して15分間撹拌した。さらに撹拌を続けながら、12.43gの添加液a、1.6mlのDesmodur N3300（前出）の10%MEK溶液、4.27gの添加液bを順次添加し撹拌することにより感光層塗布液Bを得た。

【0104】〈感光層塗布液Cの調製〉不活性気体雰囲気下（窒素97%）において、前記感光性乳剤分散液1を50g及びMEK 15.11gを撹拌しながら21℃に保温し、化学増感剤S-5（0.5%メタノール溶液）1000μlを加え、2分後にカブリ防止剤-1（10%メタノール溶液）390μlを加え、1時間撹拌した。さらに臭化カルシウム（10%メタノール溶液）494μlを添加して10分撹拌した後に上記化学増感剤の1/20モル相当の金増感剤Au-5を添加し、さらに20分撹拌した。続いて、安定剤液167mlを添加して10分間撹拌した後、1.32gの前記赤外増感色素液Aを添加して1時間撹拌した。その後、温度を13℃まで降温してさらに30分撹拌した。13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール（Butvar B-79；前出）13.31gを添加して30分撹拌した後、表1に示す種類と添加量の塩化物を10%MEK溶液で添加して15分間撹拌した。さらに撹拌を続けながら、12.43gの添加液a、1.6mlのDesmodur N3300（前出）10%MEK溶液、4.27gの添加液b、10.0gの添加液cを順次添加し撹拌することにより感光層塗布液Cを得た。

【0105】〈マツト剤分散液の調製〉セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社製：CAB 171-15）7.5gをMEK 42.5gに溶解し、その中に、炭酸カルシウム（Specialty Minerals社製：Super-Pfl ex 200）5gを添加し、ディゾルバ型ホモジナイザにて8000rpmで30min分散しマツト剤分散液を調製した。

【0106】〈表面保護層塗布液の調製〉MEK（メチルエチルケトン）865gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（CAB171-15：前出）を96g、ポリメチルメタクリル酸（ローム&ハース社社製：パラロイドA-21）を4.5g、ビニルスルホン化合物（HD-1）を1.5g、ベンゾトリアゾールを1.0g、弗素系活性剤（サーフロンKH40：前出）を1.0g添加し溶解した。次に、上記マツト剤分散液30g、及び、表1に示す種類と添加量の塩化物の10%MEK溶液を添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

HD-1： $(CH_2=CHSO_2CH_2)_2CHOH$

【0107】（熱現像感光材料100～112の作製）前記感光層塗布液Aと表面保護層塗布液を、下引上層A-2の側に、図1に示すエクストルージョンコーターを用いて、感光層A及び保護層の計2層を同時に重層塗布することにより熱現像感光材料試料100～112を作製した。塗布は、感光層Aは塗布銀量 $2.0g/m^2$ 、表面保護層は乾燥膜厚で $2.5\mu m$ になる様に行った。その後、乾燥温度 $50^\circ C$ 、露点温度 $10^\circ C$ の乾燥風を用いて10分間乾燥し、熱現像材料中の溶剤の含有量を $145mg/m^2$ に調整した。図1において、1は感光層A及び保護層が設けられる下引済み写真用支持体、2は塗布バックアップロール、3、3はコーティングダイ、4、4は感光層Aを形成する感光層塗布液A4及び保護層を形成する表面保護層塗布液を示す。図1に示すエクストルージョンコーターは、感光層A及び保護層が設けられる下引済み写真用支持体1が塗布バックアップロール2によって導かれ、その間に、感光層Aを形成する感光層塗布液A4及び保護層を形成する表面保護層塗布液4がコーティングダイ4、4によって押し出しコーティングされ感光層A及び保護層の計2層が同時に形成されるようになっている。

（試料113～115の作製）前記感光層塗布液B及び感光層塗布液Cと表面保護層塗布液を、下引上層A-2の側に、コーティングダイ3を3つにした図1に示すエクストルージョンコーターを用いて感光層B、感光層C及び保護層1層の計3層をこの順に下から同時に重層塗布することにより試料113～115を作製した。塗布は、感光層Bは塗布銀量 $0.7g/m^2$ 、感光層Cは塗布銀量 $0.3g/m^2$ 、表面保護層は乾燥膜厚で $2.5\mu m$ になる様にして行った。その後、乾燥温度 $50^\circ C$ 、露点温度 $10^\circ C$ の乾燥風を用いて、10分間乾燥し、熱現像材料中の溶剤の含有量を $145mg/m^2$ に調整し

た。

【0108】《高温保存性の評価》上記のように作製した試料を $25^\circ C$ 、55%RHの環境下でそれぞれ2つに折半し、100枚重ねて前記条件で十分に調湿した当てボール紙ではさんでアルミ箔で防湿したバリアー袋に真空引きして封入した。それぞれを下記条件で2日間保存した後、バリアー袋からだし、それぞれ露光、現像を行い、得られた画像の評価を行った。

条件A： $25^\circ C$ 55%RH

条件B： $50^\circ C$ 55%RH

この露光及び現像処理は、Dry Pro722（コニカ社製）のデフォルトモードで露光後、 $123^\circ C$ で13.5秒熱現像処理した。露光及び現像は $23^\circ C$ 、50%RHに調湿した部屋で行った。得られた試料をPDM65透過濃度計（コニカ社製）を用いて濃度測定し、感度（Sens）、未露光最低濃度（Dmin）を求めた。感度（Sens）は、試料の未露光最低濃度（Dmin）より1.0高い光学濃度を与える露光量を求め、その逆数を感度とし、保存条件Aで保存した試料100の感度を100とする相対感度をもって示した。熱現像材料の画像色調は、色相角と目視で判断した。色相角habの測定は、現像処理後の光学濃度（D）=1.0の部分でJIS Z 8720の常用光源D65を測色用の光源として、 $2^\circ$ 視野で分光測色計CM-508d（ミノルタ社製）を用いて測定し求めた。また、目視評価は、現像処理後の光学濃度（D）=1.0に調整された試料をシャーカステン（白色蛍光灯、白色拡散板使用）上に置き、下記基準に基づき、5段階評価した。

5：全く問題ない色調

4：実技上問題の無い色調

3：僅かに黄色味を帯びているが、実技上問題ない色調

2：不快な色調であり、問題となる可能性がある色調

1：明らかに顕著な変化が認められ、実技上問題となる色調

【0109】《画像形成後の経時保存性の評価》高温保存性の評価の保存条件A下で保存、露光、現像処理をした試料を、前記バリアー袋に10枚かさねて密封せずに、暗所で $40^\circ C$ /55%RHで5日間放置した後、光学濃度（D）=1.0の部分の濃度変化を百分率で表した。ここで値が100以下になれば、濃度が低下したことを示す。得られた結果を併せて表1に示した。

【0110】

【表1】

10

20

30

40

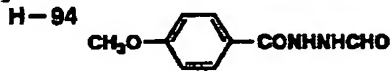
No.	式(0)の化合物		塩化物			高温保存性								画像形成 後経時 保存性 %	
	種類	添加量 mmol	種類	添加位置	添加量 mmol/m <sup>2</sup>	条件A				条件B					
						Sens	Dmin	画像色調		Sens	Dmin	画像色調			
								hab	目視			hab	目視		
100	フタル酸	12.4	NaCl	感光層	0.05	100	0.2	255	3	70	0.5	280	1	50	比較
101	1-1 1-20	8.6 3.8	NaCl	感光層	0.008	105	0.19	230	4	90	0.21	270	2	60	比較
102	1-1 1-20	8.6 3.8	NaCl	感光層	0.51	105	0.19	230	4	95	0.195	265	2	80	比較
103	1-1 1-20	8.6 3.8	NaCl	感光層	0.05	105	0.19	230	5	103	0.2	245	4	98	本発明
104	1-1 1-20	8.6 3.8	NaCl	保護層	0.15	110	0.19	230	5	108	0.198	240	5	100	本発明
105	1-1 1-20	8.6 3.8	KCl	感光層	0.05	105	0.19	230	5	103	0.2	240	5	99	本発明
106	1-1 1-20	8.6 3.8	a	感光層	0.07	105	0.19	235	5	103	0.2	245	4	99	本発明
107	1-1 1-20	8.6 3.8	b	感光層	0.08	105	0.19	235	5	103	0.2	245	4	99	本発明
108	1-12 1-20	9.2 3.8	NaCl	感光層	0.05	107	0.19	230	5	105	0.2	240	5	98	本発明
109	1-20 1-21	3.8 8.8	NaCl	感光層	0.05	104	0.19	230	5	102	0.2	240	5	98	本発明
110	1-20 1-30	3.8 8.4	NaCl	感光層	0.05	105	0.19	230	5	103	0.2	240	5	98	本発明
111	1-20 1-46	3.8 8.2	NaCl	感光層	0.05	106	0.19	240	5	104	0.2	245	4	98	本発明
112	1-20 1-69	3.8 8.0	NaCl	感光層	0.05	105	0.19	240	5	103	0.2	250	4	98	本発明
113	1-1 1-20	8.6 3.8	NaCl	感光層	0.05	110	0.18	230	5	108	0.19	240	5	99	本発明
114	1-1 1-20	8.6 3.8	KCl	感光層	0.05	110	0.18	230	5	108	0.19	240	5	99	本発明
115	1-20 1-69	3.8 8.0	NaCl	感光層	0.05	110	0.18	240	5	108	0.19	245	4	99	本発明

a:テトラメチルアンモニウムクロライド b:テトラブチルアンモニウムクロライド

表1から明らかなように、本発明に係る熱現像感光材料は、比較の試料に比べ、高温保存時の画像色調及び、画像形成後の経時保存性に優れている。

【0111】

【化28】



【0112】実施例2

《ハロゲン化銀粒子乳剤1の調製》蒸留水1421ccに1wt%臭化カリウム溶液6.7ccを加え、さらに1N硝酸を8.2cc、フタル化ゼラチン21.8gを添加した液をチタンコートしたステンレス製反応壺中で攪拌しながら、25℃に液温を保ち、硝酸銀37.04gに蒸留水を加え159ccに希釈した溶液a1と臭化カリウム32.6gを蒸留水にて容量200ccに希釈した溶液b1を準備し、コントロールダブルジェット法でpAgを8.1に維持しながら、溶液a1の全量を一定流量で1分間かけて添加した（溶液b1は、コントロールダブルジェット法にて添加）。その後、3.5wt%の過酸化水素水溶液を30cc添加し、さらにベンゾイミダゾールの3wt%水溶液を33.6cc添加した。その後、再び溶液a1を蒸留水希釈して317.5ccにした溶液a2と、溶液b1に対して最終的に銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルになるよう六塩化イリジウム酸二カリウムを溶解し液量を溶液b1の2倍の400ccまで蒸留水希釈した溶液b2を用いて、やはりコントロールダブルジェット法にて、pAgを8.1に維持

しながら、一定流量で溶液a2を10分間かけて全量添加した（溶液b2は、コントロールダブルジェット法で添加）。その後2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールの0.5wt%メタノール溶液を50cc添加し、さらに硝酸銀でpAgを7.5に上げてから1N硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程を行い、脱イオンゼラチン3.5gを加えて1Nの水酸化ナトリウムを添加して、pH6.

0、pAg8.2に調整してハロゲン化銀分散物を作成した。できあがったハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径0.031 $\mu$ m、球相当径の変動係数11%の純臭化銀粒子である。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の(100)面比率は、ケルカムク法を用いて85%と求められた。上記乳剤を攪拌しながら45℃に昇温し、N,N'-ジヒドロキシ-N'',N''-ジエチルメラミンの0.5wt%メタノール溶液を5ccとフェノキシエタノールの3.5wt%メタノール溶液5ccを加え、1分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを銀1モルに対して $3 \times 10^{-5}$ モル加えた。さらに2分後、分光増感色素1の固体分散物（ゼラチン水溶液）を銀1モル当たり、 $5 \times 10^{-3}$ モル加え、さらに2分後、テルル化合物を銀1モル当たり $5 \times 10^{-5}$ モル加えて50分間熟成した。熟成終了間際に、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを銀1モル当たり $1 \times 10^{-3}$ モルとメルカプト化合物1を銀1モルに対して $1.1 \times 10^{-3}$ モルを添加して温度を32℃に下げ、ハロゲン化銀粒子乳剤1を作成した。

【0113】《ハロゲン化銀粒子乳剤2の調製》水700mlにフタル化ゼラチン22g及び臭化カリウム30mgを溶解して温度35℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6g及び硝酸アンモニウム0.9gを含む水溶液159mlと臭化カリウム及び沃化カリウムを92:8のモル比で含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。次いで、硝酸銀55.4g及び硝酸アンモニウム2gを含む水溶液476ml及び1リットル中に $1 \times 10^{-5}$ モルの六塩化イリジウム酸二カリウムと1モルの臭化カリウムを含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン1gを添加し、さらにpHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をした。その後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg8.2に調整し沃臭化銀粒子（沃素含量コア8モル%、平均2モル%、平均サイズ0.005 $\mu$ m、投影面積変動係数8%、(100)面比率88%の立方体粒子）の調製を終えた。こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウム85 $\mu$ molと2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレニドを $1.1 \times 10^{-5}$ モル、 $1.5 \times 10^{-5}$ モルのテルル化合物、塩化金酸 $3.5 \times 10^{-8}$ モル、チオシアン酸 $2.7 \times 10^{-4}$ モルを添加し、120分間熟成した後40℃に急冷したのち、 $1 \times 10^{-4}$ モルの分光増感色素1と $5 \times 10^{-4}$ モルの2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾールを添加し30℃に急冷してハロゲン化銀粒子乳剤2を得た。

【0114】《有機酸銀分散物の調製》ヘンケル社製ベヘン酸（製品名EdenorC22-85R）87.6g、蒸留水423ml、5N-NaOH水溶液49.2ml、tert-ブタノール120mlを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4gの水溶液206.2ml（pH4.0）を用意し、10℃にて保温した。635mlの蒸留水と30mlのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ6分10秒と60分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後7分20秒間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後9分30秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が上がらないように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調整した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外

側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調整した。ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30 $\mu$ S/cmになるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14\mu$ m、 $b=0.4\mu$ m、 $c=0.6\mu$ m、平均球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）7.4g及び水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。次に、予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザーM-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクシオンチャンバー使用）の圧力を1750kg/cm<sup>2</sup>に調節して、三回処理し、有機酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクシオンチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。

【0115】（還元剤の25wt%還元剤分散物の調製）還元剤としてA-4の化合物80gとクラレ（株）製変性ポリビニルアルコールポバールMP-203の20wt%水溶液64gに水176gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて5時間分散し還元剤分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子は平均粒径0.72 $\mu$ mであった。

（メルカプト化合物1の10wt%メタノール溶液の調製）3-メルカプト-4-フェニル-5-ヘプチル-1,2,4-トリアゾール10gをメタノール90gに溶解して使用した。

（メルカプト化合物1の20wt%分散物の調製）3-メルカプト-4-フェニル-5-ヘプチル-1,2,4-トリアゾール64gとクラレ（株）製変性ポリビニルアルコールポバールMP-203の20wt%水溶液32gに水224gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて10時間分散しメルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子は平均粒径0.67 $\mu$ mであった。

（有機ポリハロゲン化合物の30wt%分散物の調製）

10

20

30

40

50

トリプロモメチルフェニルスルホン44gと3-トリプロモメチルスルホン-4-フェニル-5-トリデシル-1, 2, 4-トリアゾール44gとトリプロモメチル-4-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホン)フェニルスルホン8gとトリイソプロピル- $\alpha$ -ナフタレンスルホン酸ナトリウム0.8gとクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールポバールMP-203の20wt%水溶液48gに水224gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれるポリハロゲン化合物粒子は平均粒径0.74 $\mu$ mであった。

【0116】(フタラジン化合物の10wt%メタノール溶液の調製)6-イソプロピルフタラジン10gをメタノール90gに溶解して使用した。

(顔料の20wt%分散物の調製)C. I. Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル:アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 $\mu$ mであった。

(SBRラテックス(40wt%)の調製)限外濾過(UF)精製したSBRラテックスは以下のように得た。下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュール、FS03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製したものをを用いた。この時ラテックス濃度は40wt%であった。(SBRラテックス:-St(68)-Bu(29)-AA(3)-のラテックス)平衡含水率(25°C60%RH)は0.6wt%、平均粒径0.1 $\mu$ m、濃度45wt%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用しラテックス原液(40wt%)を25°Cにて測定)、pH8.2

【0117】(乳剤層(感光性層)塗布液の調製)上記で得た顔料の20wt%分散物を1.1g、上記有機銀分散物103g、変性ポリビニルアルコールMP-203(クラレ(株)製)の20wt%水溶液5g、上記25wt%還元剤分散物25g、上記有機ポリハロゲン化合物の30wt%分散物11.5g、上記メルカプト化合物の20wt%分散物3.1g、上記UF精製したSBRラテックス(40wt%)を106g、表2に示す種類と添加量の塩化物、上記フタラジン化合物の10

wt%溶液8mlを添加し、有機銀含有液を得た。また、上記ハロゲン化銀粒子乳剤1を5gと上記ハロゲン化銀粒子乳剤2を5g、事前によく混合し、20分間攪拌したのち蒸留水10ccを加えて塗布直前にスタックミキサーで有機銀含有液と混合し乳剤層塗布液を調製しそのままコーティングダイへ塗布銀量1.4g/m<sup>2</sup>となるように送液した。上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40°C(No.1ローター)で85[mPa·s]であった。レオメトリックスファアーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25°Cでの塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa·s]であった。

(乳剤面中間層塗布液の調製)ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10wt%水溶液772g、色調剤(表1、2記載)7g、上記顔料の20wt%分散物0.5g、メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比59/9/26/5/1)ラテックス27.5wt%液226gにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%水溶液を2mlを加えて中間層塗布液とし、10ml/m<sup>2</sup>になるように塗布した。塗布液の粘度はB型粘度計40°C(No.1ローター)で21[mPa·S]であった。

【0118】(乳剤面保護層第1層塗布液の調製)イナートゼラチン80gを水に溶解し、表2に示す種類の式(1)で表される化合物を1mmol/m<sup>2</sup>相当量、顔料の20wt%分散物0.3g、1Nの硫酸を28ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%水溶液を5ml、表2に示す種類と添加量の塩化物を加え、総量1000gになるように水を加えて乳剤面保護層第1層塗布液とし、30ml/m<sup>2</sup>になるように塗布した。塗布液の粘度はB型粘度計40°C(No.1ローター)で17[mPa·s]であった。また、ゼラチンの代わりにポリビニルアルコールを用いた塗布液を調製した。

(乳剤面保護層第2層塗布液の調製)イナートゼラチン100gを水に溶解し、顔料の20wt%分散物0.2g、N-パーフルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5wt%溶液を20ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5wt%溶液を16ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径4.0 $\mu$ m)25g、1Nの硫酸を44ml、4wt%のクロムみょうばんを445ml加え、総量2000gとなるように水を添加して乳剤面保護層第2層塗布液とし、20ml/m<sup>2</sup>になるように塗布した。塗布液の粘度はB型粘度計40°C(No.1ローター)で9[mPa·S]であった。また、ゼラチンの代



わりにポリビニルアルコールを用い、クロムみょうばんの代わりにホウ酸を用いた塗布液を調製した。

【0119】(PET支持体の作成)テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度 $IV=0.66$ (フェノール/テトラクロロエタン $=6/4$ (重量比)中 $25^{\circ}\text{C}$ で測定)のPETを得た。これをペレット化した後 $130^{\circ}\text{C}$ で4時間乾燥し、 $300^{\circ}\text{C}$ で熔融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が $175\mu\text{m}$ になるような厚みの未延伸フィルムを作成した。これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、 $110^{\circ}\text{C}$ 、 $130^{\circ}\text{C}$ であった。\*

(下塗り支持体の作成)

(1)下塗り塗布

(1-1)下塗り層塗布

処方(第1層)

ブタジエンスチレン共重合体ラテックス 13ml

(固形分43wt%、ブタジエン/スチレン重量比 $=32/68$ )

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩8wt%水

溶液 7ml

ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム-1wt%水溶液 1.6ml

蒸留水 80ml

処方(感光性層側第2層)

ゼラチン 0.9g

顔料の20wt%分散物 1g

メチルセルロース(メトロースSM15 置換度1.79~1.83)

0.1g

酢酸(濃度99wt%) 0.02ml

蒸留水 98ml

処方(バック面側第2層)

$\text{SnO}_2/\text{Sb}$ (9/1重量比、平均粒径 $0.25\mu\text{m}$ )

$100\text{mg}/\text{m}^2$

ゼラチン  $77\text{mg}/\text{m}^2$

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム  $1\text{mg}/\text{m}^2$

ジヘキシル- $\alpha$ -スルホサクシナートナトリウム  $4\text{mg}/\text{m}^2$

(下塗り支持体の作成)上記厚さ $175\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液処方をワイヤーバーでウェット塗布量が $6\text{ml}/\text{m}^2$ (片面当たり)になるように塗布して $180^{\circ}\text{C}$ で5時間乾燥した。次いでこの片面(感光性層面)にコロナ放電処理を施した後、下塗り塗布液処方をワイヤーバーでウェット塗布量が $9\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して $180^{\circ}\text{C}$ で5時間乾燥し、さらに裏面(バック面)に下塗り塗布液処方をワイヤーバーでウェット塗布量が $5\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布して $180^{\circ}\text{C}$ で6時間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【0121】(バック面塗布液の調製)

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)

塩基プレカーサー化合物(11)64g、ジフェニルス

\*この後、 $240^{\circ}\text{C}$ で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ で巻き取り、厚み $175\mu\text{m}$ のロールを得た。

(表面コロナ処理)ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375\text{kV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0120】

ルフォン化合物(12)28g及び花王(株)製界面活性剤デモールN10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の、塩基プレカーサー化合物(11)とジフェニルスルフォン化合物(12)との固体微粒子共分散液を得た。

(染料固体微粒子分散液の調製)シアニン染料化合物(13)9.6g及びp-アルキルベンゼンスルフォン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の染料固体微粒子分散液を得た。

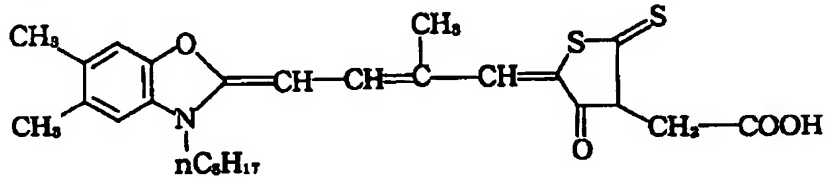
(ハレーション防止層塗布液の調製)PVA-217;



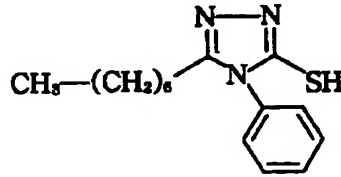
17 g、ポリアクリルアミド9.6 g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)70 g、上記染料固体微粒子分散液56 g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ6.5  $\mu\text{m}$ )1.5 g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2 g、青色染料化合物(14)0.2 g、 $\text{H}_2\text{O}$ を844 ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

(バック面保護層塗布液の調製) 容器を40℃に保温し、PVA-117;50 g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2 g、N,N-エチレンビス(ビニル\*10

### 分光増感色素 1



### メルカプト化合物 1



【0123】

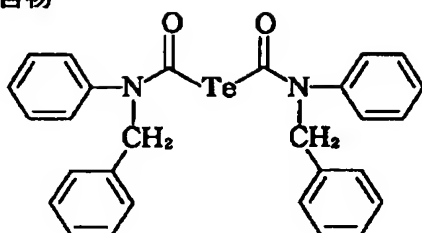
【化30】

\*スルホンアセトアミド)2.4 g、*t*-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1 g、化合物(15)30 mg、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$ 32 mg、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$ 64 mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合重量比5/95)8.8 g、 $\text{H}_2\text{O}$ を950 ml混合してバック面保護層塗布液とした。

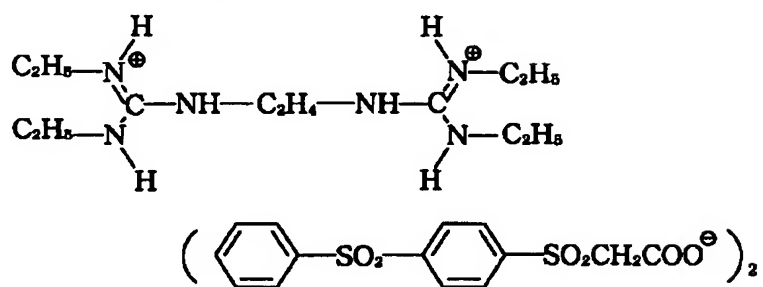
【0122】

【化29】

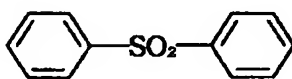
79  
テルル化合物



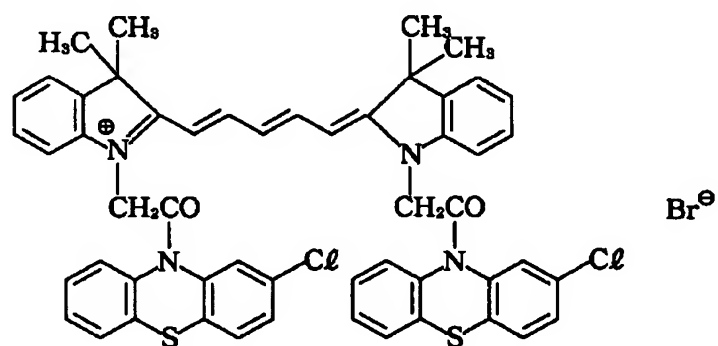
塩基プレカーサー化合物 (11)



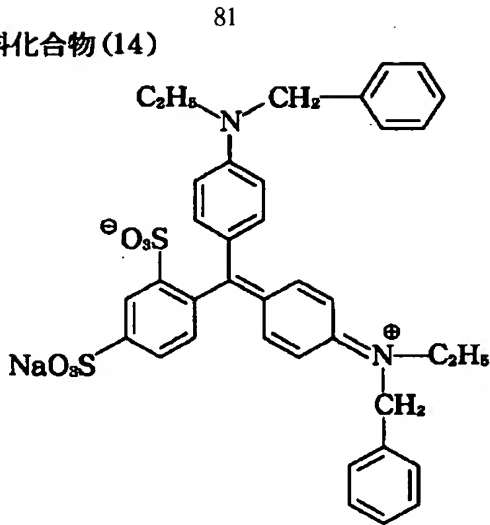
化合物 (12)



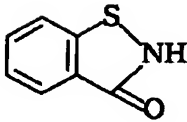
シアニン染料化合物 (13)



## 青色染料化合物(14)



## 化合物 15



【0125】《熱現像感光材料200～212の作製》  
上記下塗りを施したポリエチレンテレフタレートフィルム(PET支持体)のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が $0.04\text{ g/m}^2$ となるように、またバック面保護層塗布液をPVA塗布量が $1\text{ g/m}^2$ となるように同時重層塗布し、乾燥し、ハレーション防止層を作成した。バック面\*

\*と反対の面に下塗り面から乳剤層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作製した。塗布はスピード $160\text{ m/min}$ で行い、コーティングダイ先端と支持体との間隔を $0.18\text{ mm}$ に、減圧室の圧力を大気圧に対して $392\text{ Pa}$ 低く設定した。引き続きチリングゾーンでは、乾球温度が $18^\circ\text{C}$ 、湿球温度が $12^\circ\text{C}$ の風を30秒間吹き当てて、塗布液を冷却した後、つまき式の浮上方式の乾燥ゾーンにて、乾球温度が $30^\circ\text{C}$ 、湿球温度が $18^\circ\text{C}$ の乾燥風を200秒間吹き当てた後 $70^\circ\text{C}$ の乾燥ゾーンを30秒間通し、その後 $25^\circ\text{C}$ に冷却して、塗布液中の溶剤の揮発を行った。チリングゾーン及び乾燥ゾーンでの塗布液膜面に吹き当たる風の平均風速は $7\text{ m/sec}$ であった。乾燥後の熱現像感光材料中の溶剤(水分)の含有量は $50\text{ mg/m}^2/\text{m}^2$ であった。作成した熱現像感光材料の試料を実施例1と同様に高温保存性、及び画像形成後の経時保存性を評価した。ただし、露光及び処理は以下の条件に変更した。

20 【0126】(露光及び処理)  $660\text{ nm}$ 発光の半導体レーザーを用い、高周波重畳をかけて縦マルチ化したレーザービームを用い、ステップワイズ階調露光した。その後、特願平9-229684号明細書実施例の図1に記載のプレートヒータ方式の熱現像装置10で $120^\circ\text{C}$ で20秒の熱現像を行った。但し、金属メッシュと活性炭のフィルターを使い、臭いを消した。結果を表2に示す。

【0127】

【表2】

No.	式(I)の化合物	塩化物			高温保存性								画像形成後経時保存性 %	
		種類	添加位置	添加量 mmol/m <sup>2</sup>	条件A				条件B					
					Sens	Dmin	画像色調		Sens	Dmin	画像色調			
							hab	目視			hab	目視		
200	フタル酸	NaCl	感光層	0.05	100	0.2	255	3	70	0.6	282	1	45	比較
201	I-6	NaCl	感光層	0.008	105	0.19	235	4	90	0.21	273	2	60	比較
202	I-6	NaCl	感光層	0.61	106	0.19	235	4	95	0.195	268	2	80	比較
203	I-6	NaCl	感光層	0.05	105	0.19	235	5	103	0.2	250	4	98	本発明
204	I-6	NaCl	保護層第1層	0.15	110	0.19	235	5	108	0.198	240	5	100	本発明
205	I-6	KCl	感光層	0.05	110	0.19	235	5	107	0.2	240	5	99	本発明
206	I-6	a	感光層	0.07	105	0.19	235	5	103	0.2	245	4	99	本発明
207	I-6	b	感光層	0.06	105	0.19	235	5	103	0.2	245	4	99	本発明
208	I-11	NaCl	感光層	0.05	108	0.19	233	5	105	0.2	240	5	98	本発明
209	フタル酸ナトリウム	NaCl	感光層	0.05	103	0.19	235	5	100	0.2	240	5	98	本発明
210	I-17	NaCl	感光層	0.05	104	0.19	240	5	102	0.2	240	5	98	本発明
211	I-50	NaCl	感光層	0.05	106	0.19	240	5	104	0.2	250	4	98	本発明
212	I-70	NaCl	感光層	0.05	105	0.19	230	5	103	0.2	245	4	98	本発明

a:テトラメチルアンモニウムクロライド b:テトラブチルアンモニウムクロライド

表2から本発明の効果は明らかである。

【0128】

【発明の効果】本発明の熱現像材料は、優れた高温保存時での画像色調を有し、かつ、画像形成後の保存での画像濃度の低下が抑えられている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる塗布装置の概略構成図。

\* 【符号の説明】

1 感光層A及び保護層が設けられる下引済み写真用支持体

2 塗布バックアップロール

3、3 コーティングダイ

4、4 感光層Aを形成する感光層塗布液A 4及び保護層を形成する表面保護層塗布液

【図1】

